Experimentelle Untersuchungen grundlegender Reaktionen als Einführung in die Organische Chemie für die Sekundarstufe II

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Erziehungswissenschaften

an der

Pädagogischen Hochschule Ruhr

in Dortmund

vorgelegt von

Michael Wainwright aus Kingston upon Hull

1977

OFORTDRUCKE
dentenschaft an der Ruhr-Universität
nnershofstraße 60
30 BOCHUM
D DER DRUCKLEGUNG: 15. 2. 77

Experimentelle Untersuchungen grundlegender Reaktionen als Einführung in die Organische Chemie für die Sekundarstufe II

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Erziehungswissenschaften

an der

Pädagogischen Hochschule Ruhr

in Dortmund

vorgelegt von

Michael Wainwright aus Kingston upon Hull

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. H.-J. Schmidt
Korreferent: Prof. Dr. H. Schmidkunz

Tag der mundlichen Prüfung: 13. Mai 1977

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit März 1974 bis Dezember 1976 in der Pädagogischen Hochschule Ruhr in Dortmund unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Schmidt durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Schmidt danke ich sehr für die Unterstützung die er mir bei dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Herrn Dr. D. Finke danke ich für die Durchführung einiger Versuche dieser Arbeit mit Schülern des Helmholtz-Gymnasiums.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-J- Schmidt und Dr. D. Finke für Ihre Hilfe bei der Übersetzung ins Deutsche.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538104_0021

Inhaltsverzeichnis

	Seite
0. Einleitung	1
0.1 Auf der Suche nach einem neuen Chemieunterricht	1
0.2 Was wurde an den traditionellen Chemiekursen beanstandet?	2
0.3 Die Einführung in die Organische Chemie	4
0.4 Ein experimenteller Weg zur Strukturermittlung gasförmiger Kohlenwasserstoffe	8
0.5 Das Besondere der Kohlenstoffchemie	10
0.6 Die homolytische Substitution an Alkanen	13
0.7 Die elektrophile Bromierung der Alkene	16
0.8 Die Reaktivität der C-Halogenbindung - die Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung	22
1. Analyse gasförmiger Alkane und Alkene	25
1.1 Groblernziele	25
1.2 Struktur des Kapitels	26
1.3 Molmassenbestimmung von Gasen	27
1.3.1 Feinlernziele	27
1.3.2 Theorie zu den Versuchen	27
1.3.3 Stand der Literatur	29
1.3.4 Dichtemessungen von Gasen	30
1.3.4.1 Chemikalien, Geräte	30
1.3.4.2 Durchführung	30
1.3.4.3 Versuchsergebnisse	30
1.3.5 Messun. der Ausströmgeschwindigkeit von Gasen	32
1.3.5.1 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung	32
1.3.5.2 Durchführung	33
1.3.5.3 Versuchsergebnisse	33

1.4 Verbrennungsanalyse von gasförmigen Alkanen und Alkenen 35
1.4.1 Feinlernziele 35
1.4.2 Theorie 35
1.4.3 Stand der Literatur 36
1.4.4 Kupferoxid-Oxidation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen 37
1.4.4.1 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung 37
1.4.4.2 Durchführung 38
1.4.4.3 Versuchsergebnisse 39
1.5 Bestimmung der Anzahl C=C-Doppelbindungen durch Chlorierung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs 40
1.5.1 Feinlernziele 40
1.5.2 Theorie 40
1.5.3 Stand der Literatur 40
1.5.4 Chlorierung von gasförmigen Alkenen 41
1.5.4.1 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung 41
1.5.4.2 Durchführung 41
1.5.4.3 Versuchsergebnisse 42
1.6 Einsatz im Unterricht 44

2. Die Sonderstellung der Kohlenstoffchemie 48
2.1 Groblernziele 48
2.2 Struktur des Kapitels 48
2.3 Die Charakteristika der Kohlenstoffchemie 48
2.3.1 Das Bindungsenergie-Konzept 49
2.3.1.1 Die Bindungsenergie der C-H-Bindung 50
2.3.1.2 Bindungsenergie der C-C-Bindung 52
2.3.1.3 Bindungsenergie der C=C-Doppelbindung 53
2.3.1.4 Bindungsenergien von Kohlenstoff und Wasserstoff mit anderen Elementen 55
2.3.2 Bindungen und Atomorbitale 56
2.4 Gesättigte Kohlenwasserstoffe 57
2.5 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 58
2.6 Gesättigte Kohlenwasserstoffe, die ein Fremdatom enthalten 59

3. [illegible] Halogenierung der Alkane 3

3.1 Groblernziele 3

3.2 Struktur des Kapitels 3

3.3 Halogenierung von Cyclohexan 4

3.3.1 Feinlernziele 4

3.3.2 Theorie zu dem Versuch 4

3.3.3 Stand der Literatur 5

3.3.4 Die Bromierung von Cyclohexan 5

3.3.4.1 Chemikalien, Geräte 5

3.3.4.2 Durchführung 5

3.3.5 Die Chlorierung von Cyclohexan 6

3.3.5.1 Chemikalien, Geräte 6

3.3.5.2 Durchführung 6

3.3.5.3 Versuchsergebnisse 6

3.4 Einsatz im Unterricht 7

4. Bromierung von Alkenen - Molmassenbestimmung der Produkte und Stöchiometrie der Reaktion 7

4.1 Groblernziele 7

4.2 Struktur des Kapitels 7

4.3 Bromierung von Äthen und Cyclohexen 7

4.3.1 Feinlernziele 7

4.3.2 Stand der Literatur 7

4.3.3 Bromierung von Äthen 7

4.3.3.1 Chemikalien, Geräte 7

4.3.3.2 Durchführung 8

4.3.4 Bromierung von Cyclohexen 8

4.3.4.1 Chemikalien, Geräte 8

4.3.4.2 Durchführung 9

4.4 Molmassenbestimmung von 1,2-Dibromäthan und 1,2-Dibromcyclohexan 9

4.4.1 Feinlernziele 9

4.4.2 Theorie 9

4.4 Molmassenbestimmung von 1,2-Dibromäthan und 1,2-Dibromcyclohexan 78
4.4.1 Feinlernziele 78
4.4.2 Theorie 78
4.4.3 Stand der Literatur 78
4.4.4 Chemikalien, Geräte 79
4.4.5 Durchführung 80
4.4.6 Versuchsergebnisse 81
4.4.7 Versuchauswertung 84
4.4.8 Einsatz im Unterricht 84

4.5 Die Stöchiometrie der Bromierung von Alkenen 86
4.5.1 Feinlernziele 86
4.5.2 Theorie zu dem Versuch 86
4.5.3 Stand der Literatur 89
4.5.4 Chemikalien, Geräte 90
4.5.5 Durchführung des Versuchs 91
4.5.6 Versuchsergebnisse 92
4.5.7 Einsatz im Unterricht 93

5. Bromaddition an C=C-Doppelbindung - Nachweis der Zweistufenreaktion 94

5.1 Groblernziele 94

5.2 Struktur des Kapitels 94

5.3 Darstellung von 1-Brom-2-chloräthan 95
5.3.1 Feinlernziele 95
5.3.2 Theorie 95
5.3.3 Stand der Literatur 96
5.3.4 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung 96
5.3.5 Durchführung des Versuchs 97
5.3.6 Versuchsergebnisse 97

5.4 Molmassenbestimung der ersten Fraktion (1-Brom-2-chloräthan) 99
5.4.1 Feinlernziele 99
5.4.2 Theorie 99
5.4.3 Stand der Literatur 99
5.4.4 Chemikalien, Geräte 100
5.4.5 Durchführung des Versuchs 101
5.4.6 Versuchsergebnisse 101

5.5 Schönigeranalyse von 1-Brom-2-chloräthan 102
5.5.1 Feinlernziele 102
5.5.2 Theorie 102
5.5.3 Stand der Literatur 102
5.5.4 Chemikalien, Geräte 103
5.5.5 Durchführung des Versuchs 103

5.6 Potentiometrische Titration 103
5.6.1 Feinlernziele 103
5.6.2 Theorie 103
5.6.3 Stand der Literatur 105
5.6.4 Chemikalien, Geräte 105
5.6.5 Durchführung des Versuchs 106
5.6.6 Versuchsergebnisse 107

5.7 Einsatz im Unterricht 110

6. Die Reaktionskinetik der Bromierung von Allylchlorid 112

6.1 Groblenziele 112

6.2 Struktur des Kapitels 112

6.3 Bestimmung der Reaktionsordnung der Bromierung von Allylchlorid im Methanol 113
6.3.1 Theorie und Stand der Literatur 113
6.3.2 Titrimetrisches Verfahren der Bromierung von Allylchlorid 116
6.3.2.1 Feinlernziele 116
6.3.2.2 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung 116
6.3.2.3 Durchführung 117
6.3.2.4 Versuchsergebnisse 118
6.3.2.5 Behandlung der Ergebnisse 118
6.3.3 Kolorimetrisches Verfahren der Bromierung von Allylchlorid 119
6.3.3.1 Ermittlung der Eichkurve 119
6.3.3.1.1 Feinlernziele 119
6.3.3.1.2 Grundlage der kolorimetrischen Messung 119
6.3.3.1.3 Stand der Literatur 120
6.3.3.1.4 Chemikalien, Geräte 120
6.3.3.1.5 Durchführung 120
6.3.3.1.6 Versuchsergebnisse 121

6.3.3.2 Bromierung von Allylchlorid 122
6.3.3.2.1 Feinlernziele 122
6.3.3.2.2 Chemikalien, Geräte 122
6.3.3.2.3 Durchführung 122
6.3.3.2.4 Versuchsergebnisse 123
6.3.4 Behandlung der Ergebnisse 124
6.3.4.1 Erste Methode 124
6.3.4.2 Zweite Methode 127
6.4 Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur 128
6.4.1 Feinlernziele 128
6.4.2 Theorie 128
6.4.3 Durchführung 128
6.4.4 Versuchsergebnisse 129
6.5 Zum Einsatz der Versuche im Unterricht 131
7. Malein- und Fumarsäure als Stereoisomere 135
7.1 Groblernziele 135
7.2 Struktur des Kapitels 135
7.3 Potentiometrische und konduktometrische Titrationen von Fumar- und Maleinsäure 136
7.3.1 Feinlernziele 136
7.3.2 Theorie zu den Versuchen 136
7.3.3 Stand der Literatur 137
7.3.4 Chemikalien, Geräte 138
7.3.5 Durchführung 139
7.3.5.1 Titration mit Base 139
7.3.5.2 Titration mit Säure 139
7.3.6 Versuchsergebnisse 139
7.3.7 Einsatz im Unterricht 144
7.4 Die Bromierung von Malein- und Fumarsäure 148
7.4.1 Feinlernziele 148
7.4.2 Theorie zu den Versuchen 148
7.4.3 Stand der Literatur 151
7.4.4 Darstellung von D,L-Dibrombernsteinsäure 151
7.4.4.1 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung 151
7.4.4.2 Durchführung 152
7.4.5 Darstellung von meso-Dibrombernsteinsäure 152
7.4.5.1 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung 152
7.4.5.2 Durchführung 153

7.5 Bestimmung der Molmasse von meso- und D,L-Dibombernsteinsäure 153
7.5.1 Feinlernziele 153
7.5.2 Chemikalien, Geräte 154
7.5.3 Durchführung 154
7.5.4 Versuchergebnisse 154
7.6 Die partielle Trennung von D,L-Dibrombernsteinsäure in die optischen Antipoden 155
7.6.1 Feinlernziele 155
7.6.2 Chemikalien, Geräte 155
7.6.3 Durchführung 155
7.6.4 Versuchergebnisse 156
7.7 Einsatz im Unterricht 157
7.7.1 Die Entwicklung einer Vorstellung von Mechanismus der Alken-Bromierung 157
7.7.2 Energieänderungen während der Addition von Brom an ein Alken (Allylchlorid) 158
8. Substitution oder Eliminierung? 162
8.1 Groblernziele 162
8.2 Struktur des Kapitels 162
8.3 Untersuchung der Hydrolyse von t-Butylchlorid in wäßrigem Aceton 164
8.3.1 Feinlernziele 164
8.3.2 Theorie zu den Versuchen 164
8.3.3 Eine "interne" Titration 165
8.3.3.1 Stand der Literatur 165
8.3.3.2 Chemikalien, Geräte 165
8.3.3.3 Durchführung 166
8.3.3.4 Versuchsergebnisse 166
8.3.4 Untersuchung der Reaktionskinetik der Hydrolyse von t-Butylchlorid 167
8.3.4.1 Stand der Literatur 167
8.3.4.2 Chemiaklien, Geräte 167
8.3.4.3 Vorbemerkung zum Versuch 167
8.3.4.4 Durchführung 168
8.3.4.5 Versuchsergebnisse 168

8.3.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels 170
8.3.5.1 Durchführung 170
8.3.5.2 Versuchsergebnisse 170
8.3.6 Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur 171
8.3.6.1 Durchführung 171
8.3.6.2 Versuchsergebnisse 172
8.4 Substitution oder Eliminierung am Beispiel von t-Butylchlorid oder t-Butylbromid 174
8.4.1 Feinlernziele 174
8.4.2 Theorie zu den Versuchen 174
8.4.3 Stand der Literatur 175
8.4.4 Chemikalien, Geräte, Vorbemerkung 175
8.4.5 Durchführung 176
8.4.6 Versuchergebnisse 177
8.5 Substitution oder Eliminierung am Beispiel von primärem, sekundärem und tertiärem Brombutan 178
8.5.1 Feinlernziele 178
8.5.2 Theorie zu den Versuchen 179
8.5.3 Chemikalien, Geräte 180
8.5.4 Durchführung 180
8.5.5 Versuchsergebnisse 180
8.5.6 Behandlung der Ergebnisse 181
8.5.7 Bestimmung der Reaktionsordnung 181
8.6 Einsatz im Unterricht 183
9. Die Untersuchung der Reaktion zwischen 1,2-Dibromäthan und Jodidionen 187
9.1 Groblernziele 187
9.2 Struktur des Kapitels 187

9.3 Die Entwicklung der stöchiometrischen Gleichung für die Reaktion von 1,2-Dibromäthan und Jodid 188
9.3.1 Feinlernziele 188
9.3.2 Theorie zu den Versuchen und Stand der Literatur 188
9.3.3 Die qualitative Untersuchung der Reaktion von 1,2-Dibromäthan und Jodid 189
9.3.3.1 Chemikalien, Geräte 189
9.3.3.2 Durchführung 189
9.3.4 Die quantitative Untersuchung der Reaktion von 1,2-Dibromäthan und Jodid 189
9.3.4.1 Chemiaklien, Geräte 189
9.3.4.2 Durchführung des Versuchs 190
9.3.4.3 Versuchsergebnisse 191
9.3.5 Einsatz im Unterricht 191
9.4 Untersuchung der Kinetik der Eliminierung von 1,2-Dibromäthan und Jodid 193
9.4.1 Feinlernziele 193
9.4.2 Theorie zu den Versuchen 193
9.4.3 Stand der Literatur 194
9.4.4 Ermittlung der Reaktionsordnung 194
9.4.4.1 Chemikalien, Geräte 194
9.4.4.2 Durchführung des Versuchs 195
9.4.4.3 Versuchsergebnisse 196
9.4.4.4 Behandlung der Ergebnisse 197
9.4.5 Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit 201
9.4.5.1 Durchführung 201
9.4.5.2 Versuchsergebnisse 201
9.4.5.3 Behandlung der Ergebnisse 202
9.4.6 Einsatz im Unterricht 204
Literatur 207
Literaturverzeichnis 209
Lebenslauf 214

0. Einleitung

0.1 Auf der Suche nach einem neuen Chemieunterricht

Bereits in den frühen 50er Jahren sind in der westlichen Welt Bemühungen erkennbar, den Chemieunterricht zu reformieren. In den Vereinigten Staaten erreichte die Unzufriedenheit mit den altmodischen Curricula durch den Start des Sputnik I im Jahre 1957 einen Höhepunkt. Was als bescheidener Ansatz, den naturwisssenschaftlichen Unterricht neu zu überdenken, begonnen hatte, wurde jetzt eine Angelegenheit öffentlichen Interesses. Diese Entwicklung spiegelte sich im Etat der National Science Foundation wider, einer Körperschaft, die 1950 vom Kongreß als Finanzhilfe für Erziehungsfragen gegründet worden war. Im Jahre 1950 betrug der Etat der NSF 3,5 Millionen Dollar, er stieg 1961 auf 159 Millionen Dollar und erreichte bis 1969 435,7 Millionen Dollar[1].

Von 1959-1963 wurden mit NSF-Mitteln zwei Programme für den Chemieunterricht an der High School, die internationale Beachtung fanden, gefördert: Chemical Bond Approach (CBA)[2] und Chemical Educational Materials Study (CHEM-Study)[3] erhielten 1,2 Millionen bzw. 3,5 Millionen Dollar.

Die weiteren Bemühungen um die Entwicklung eines neuen Chemieunterrichts wurden von diesen zwei Projekten stark beeinflußt. Die Reformaktivitäten blieben jedoch nicht auf die USA beschränkt. Es ist charakteristisch, 1. daß man in der ganzen Welt an der Erneuerung des Unterrichts arbeitete und 2., daß das Tempo dieser Entwicklung im letzten Jahrzehnt mehr und mehr zunahm. Mit dem Seminar der OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) über"Stand und Entwicklung des Chemieunterrichts"[4], das 1960 in Greystones (Irland) abgehalten wurde, kam es zu einem internationalen Gedankenaustausch auf diesem Gebiet. Auf dieser Konferenz wurde allgemein die Notwendigkeit einer Reform des Chemieunterrichts an Schulen anerkannt. Als Ergebnisbericht wurde "Chemistry Today - A Guide for Teachers"[5] vorgelegt. Mitarbeiter dieses Buches sind einige der bekanntesten Chemiker

aus den USA und aus Europa, die sich sowohl mit methodischen als auch didaktischen Problemen des Chemieunterrichts befaßt haben. Von dieser Konferenz gingen Impulse auf die Modernisierung der Lehrpläne für Chemie in Belgien, Griechenland, Irland und Norwegen aus[6].

In Großbritannien begann die Revision der Lehrpläne für Chemie 1957 und erreichte 1961 mit der Ankündigung des Nuffield Science Teaching Projects[7] und 1962 mit der Veröffentlichung eines neuen schottischen Chemie-Programms[8] einen Höhepunkt. Beide Projekte hatten in den Mitgliedsstaaten des British Commonwealth[9] beträchtlichen Einfluß auf die Unterrichtsmethode im Fach Chemie.

In der BDR wurde 1972-74 vom Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften in Kiel das IPN-Cirriculum Chemie für die Orientierungsstufe veröffentlicht[10]. Die Entwicklungen der angelsächischen Länder werden inzwischen auch in der BDR aufgegriffen[11].

0.2 Was wurde an den traditionellen Chemiekursen beanstandet?

In einer Würdigung[12] des CBA- und CHEM-Study-Programms wurde gefragt, was am traditionellen Chemieunterricht falsch sei. Einige der Fehler wurden in drei Punkten zusammengefaßt:

1. Die Kurse waren durch die ständige Erweiterung des Angebotes für den Unterricht zu umfangreich. Niemand schien sich darüber im klaren zu sein, daß es nicht mehr möglich war, mehr als einen Bruchteil eines jeden Gebietes zu kennen und zu unterrichten.
2. Die Kurse waren mit Fakten überhäuft, die Lehrbücher nahmen den Charakter von unzuverlässigen Lexika mit "unentbehrlichem Wissen" an.
3. Laboratoriumsarbeit war nur eine lauwarme Demonstration dessen, was der Schüler bereits "wußte".

Der Autor fährt fort: "It was a little wonder that the school

teacher dogged by factual examinations vital to the future careers of his pupils inevitably tended to become an authoritarian conveyor of information rather than a more senior inquiror into the mysteries of Nature".

Um der allgemeinen Kritik am naturwissenschaftlichen Unterricht zu begegnen, wurden bei der Entwicklung neuer Curricula zwei Prinzipien eingehalten: die behandelten Bereiche sollen aufeinander bezogen sein und so angeboten werden, daß die Schüler selbst etwas herausfinden können ("a continuous development of subject matter combined with a spirit of enquiry"[13]). Die Curricula spiegeln eine Anzahl von Grundsätzen wider, die etwa wie folgt zu formulieren sind[14]:

- Verschränkung von Theorie und praktischer Arbeit.
- Förderung kreativen Denkens der Schüler.
- Ermutigung der Schüler, die beobachteten Phänomene zu deuten.
- Verständnis fördern, weniger die mechanische Reproduktion von Fakten.
- die Haltung entwickeln, chemische Probleme auf experimentellem Wege zu lösen.
- eine Aufteilung in Organische, Anorganische und Physikalische Chemie vermeiden.

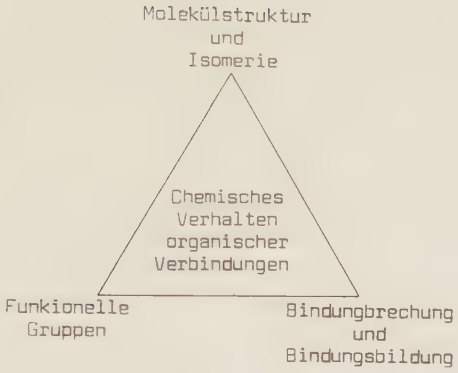
Um diese Forderungen, insbesondere dem letztgenannten, gerecht zu werden, erscheinen die Anteile der Organischen Chemie in den neuen Curricula in radikal neuen Gewändern. CHEM-Study und Nuffield Advanced Chemistry bieten Kapitel über die "Chemie von Kohlenstoffverbindungen" an, im Nuffield Advance Physical Science Project werden die Eigenschaften kovalenter Bindungen an Kohlenstoffverbindungen erklärt; demgegenüber wird im CBA-Projekt die Organische Chemie nicht als besonderes Gebiet behandelt. Die traditionellen Schullehrbücher für Organische Chemie stellen das Gebiet nur qualitativ und formal mit den für die organischen Verbindungsklassen typischen Raktionen dar. Für Schüler muß eine solche Chemie blutleer erscheinen; dieser Unterricht fordert ihn nicht dazu heraus, mehr über die Chemie zu erfahren.

Die vorliegende Arbeit behandelt eine Einführung in die Organische Chemie für die Sekundarstufe II; dabei sollen einige grundlegende Reaktionstypen - die Addition, die Eliminierung und die Substitution - experimentell angegangen werden. Es gibt bisher nur wenige Versuche dieser Art. Deshalb erschien es lohnend, neue Schulversuche zu entwickeln und alte auf die neue Unterrichtssituation umzuarbeiten. Bei den Vorüberlegungen zu den einzelnen Kapiteln sind wir von obigen Prinzipien ausgegangen und haben insbesonders versucht, folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

- Zu welchen Fragestellungen kann eine Antwort auf experimentellem Wege gefunden werden?
- Welche experimentellen Ergebnisse sind für welche Aussage von Bedeutung?
- Wie können Beobachtungen quantifiziert weren?
- Wie können experimentelle Ergebnisse am besten ausgewertet werden?

0.3 Die Einführung in die Organische Chemie

Jede Einführung in die Organische Chemie muß von der Untersuchung der Molekülstruktur ausgehen, denn das Wesen organisch-chemischer Reaktionen kann nur als Strukturänderung voll verstanden werden. Welchen Weg man dafür im Unterricht wählt, hängt vom Entwicklungsstand der Schüler ab und von ihrer Vorerfahrung. CHEM-Study behandelt die Kohlenwasserstoffverbindung unter drei miteinander verwobenen Gesichtspunkten: die Begriffe Struktur und (dazugehörig) Isomerie sind die wichtigsten einer einführenden Organischen Chemie, das Brechen und Bilden kovalenter Bindungen charakterisiert die organisch-chemische Reaktion, das Ordnungssystem organischer Verbindungen nach ihren funktionellen Gruppen zeigt die Bedeutung des Strukturbegriffs.



Als Beispiel für organische Verbindungen, die strukturell verwandt sind, deren Chemie sich aber deutlich unterscheidet, werden Äthan und Äthanol angeführt. Die folgenden drei Fragestellungen sollen dem Schüler das Verständnis dieses scheinbaren Widerspruchs erleichtern:

- Welche Atomsorten sind in den Verbindungen enthalten?
- Wieviel Atome sind in beiden Molekülen vorhanden?
- Wie sind die Atome aneinander gebunden?

Die Antworten auf diese Fragen werden in drei experimentellen Schritten gefunden:

- Ermittlung der empirischen Formel.
- Ermittlung der Summenformel.
- Ermittlung der Strukturformel.

Das Verfahren wird theoretisch am Beispiel der Herleitung der Strukturformel von Äthanol verdeutlicht. Aus der Betrachtung der Strukturformel des Äthanols wird abgeleitet, daß bei den meisten Reaktionen des Äthanols die Äthylgruppe intakt bleibt; das Reaktionszentrum ist die funktionelle Gruppe, die die spezielle organische Verbindung charakterisiert.

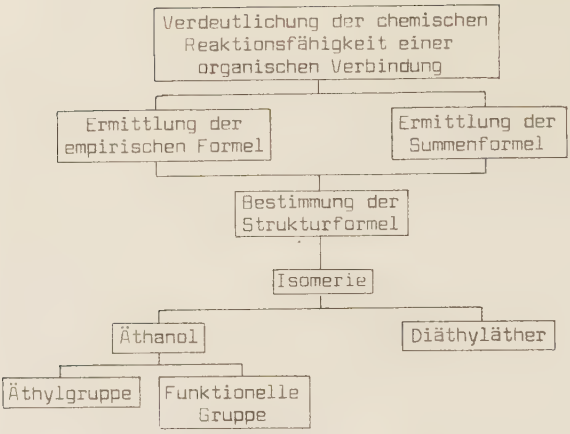


Abb. 0.1 Einführung des Strukturbegriffs bei CHEM-Study

Im Vergleich zu CHEM-Study-Schülern haben Chemieschüler, die nach dem Nuffield Advanced Chemistry Programm unterrichtet werden, bessere Vorkenntnisse. Infolgedessen wird die theoretische Behandlung vertieft. Bei der Einführung in die Kohlenstoffchemie werden verschiedene physikalisch-chemische Verfahren, die zuvor schon im Unterricht vorgekommen sind, für die Strukturaufklärung von Duodekan angewendet.

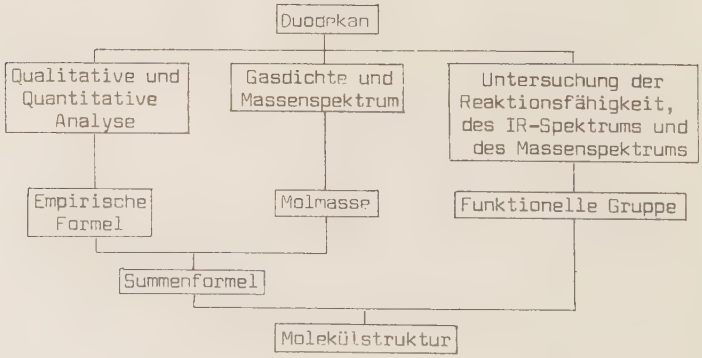


Abb. 0.2 Einführung des Strukturbegriffs bei Nuffield Advanced Chemistry

Im Nuffield Advanced Physical Science Programm[15] wird die Kohlenstoffchemie im Rahmen einer Untersuchung von Reaktionen und Eigenschaften der kovalenten Bindung behandelt. Die Bindung wird zunächst durch ein elektrostatisches Modell - zwei Elektronen lokalisieren sich zwischen zwei Atomen - beschrieben. Eine Energiekurve erklärt die Änderung der potentiellen Energie des Systems, wenn die beiden Atome sich einander nähern. Sobald die potentielle Energie des Systems ein Minimum erreicht, hat sich eine kovalente Bindung ausgebildet. Die relativen Festigkeiten von kovalenten Bindungen werden durch ihre Bindungsenergien bestimmt und aus thermochemischen Kreisprozessen ermittelt. Dann wird die Polarität kovalenter Bindungen als Abweichung von der "exakten" Anordnung des Elektronenpaars zwischen den Atomen beschrieben. Zwei Bindungsspaltungen sind möglich: eine unpolare Bindung wird homolytisch gespalten, während eine polare Bindung heterolytisch aufgeht und Ionen entstehen läßt.

Der Unterschied in der σ- und π-Bindungen wird den Schülern verdeutlicht, indem man bekannte Vorstellungen auf die Bindungsverhältnisse in 1,2-Dichloräthan und 1,2-Dichloräthen anwendet. Entscheidend sind 1. die Drehbarkeit der Bindung um die C-C-Bindungsachse, 2. die Tatsache, daß zwei Isomere 1,2-Dichloräthen existieren, während es nur ein 1,2-Dichloräthan gibt, 3. die Bindungsenergien für C-C- und C=C-Bindungen und 4. IR-Spektra.

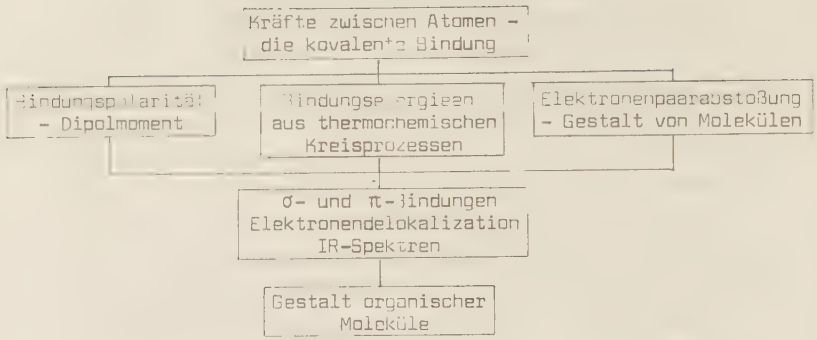


Abb. 0.3 Der Weg im Nuffield Advanced Physical Science Lehrgang zur Ermittlung der Struktur organischer Verbindungen

0.4 Ein experimenteller Weg zur Strukturermittlung gasförmiger Kohlenwasserstoffe

Es ist bemerkenswert, daß an den aufgeführten drei Projekten im wesentlichen ein nicht-experimenteller Weg zur Strukturermittlung vorgestellt wird. Im ersten Kapitel der vorliegenden Arbeit schlagen wir vor, die Einführung in die Chemie der Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer experimentellen Untersuchung der einfachsten Kohlenwasserstoffe zu beginnen. Die Arbeit mit Gasen hat als Einführung bestimmte Vorteile gegenüber einer Untersuchung z.B. von Flüssigkeiten[16], weil damit die verschiedenen Gasgesetze eingeführt und vom Schüler zum Lösen von Problemen angewendet werden können.

Abb. 0.4 zeigt das Flußdiagramm für dieses Kapitel. Die Molmasse eines unbekannten Kohlenwasserstoffs - Butan, Buten oder Butadien sind besonders geeignet - wird über eine Gasdichtemessung und über die Ausströmgeschwindigkeit experimentell ermittelt. Durch Anwendung des Avogadroschen Gesetzes bzw. des

Diffusionsgesetzes von Graham-Bunsen gelangt man zum Molvolumen, einer grundlegenden Einheit für die Schulchemie. Gay-Lussac's Volumengesetz wird bei der Ermittlung des Anteils von Kohlenstoffatomen bestätigt. Aus den bis dahin erhaltenen experimentellen Ergebnissen kann bereits die Summenformel des Kohlenwasserstoffs berechnet werden. Ist das Gas ungesättigt, gibt die Reaktion mit Chlor Aufschluß über die Anzahl von C=C-Doppelbindungen. Werden die möglichen Strukturformeln durch Modelle veranschaulicht, kann man gleichzeitig die Charakteristika dieser Bindungen besprechen. Auf dieser Stufe gibt es für die Schüler vieles, was selbst zu entdecken ist. Der Lehrer ist der Berater der Schüler, er sorgt für die erforderlichen Informationen, er wird Vermutungen entwickeln und Zusammenhänge erkennen helfen und zur Klärung der Fragestellungen beisteuern. Auf diesem Wege werden im Zusammenhang mit den Experimenten die Bindigkeit einfacher Elemente, die cis-trans-Isomerie und die Charakteristika der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfach- und Doppelbindung, die Bindungswinkel und die homologe Reihe abgehandelt.

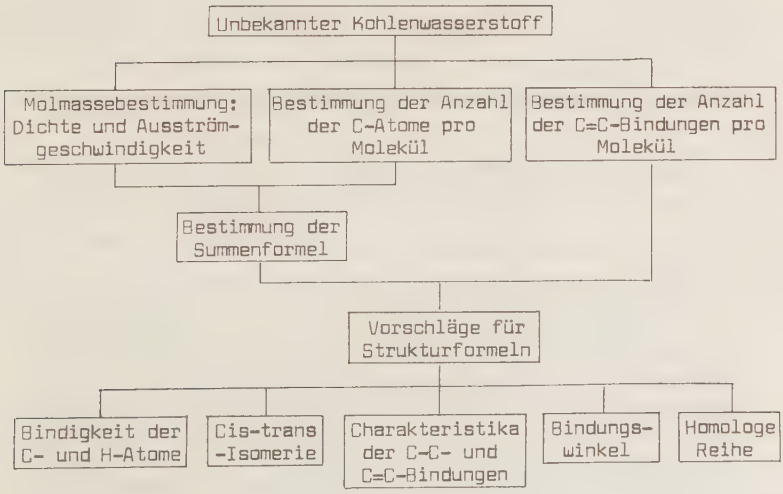


Abb. 0.4 Flußdiagramm für Kapitel 1 - Untersuchung eines unbekannten Kohlenwasserstoffs

0.5 Das Besondere der Kohlenstoffchemie

Nach der Behandlung der Molekülstruktur einfacher Kohlenwasserstoffe in Kapitel 1, werden in den Kapiteln 3 bis 9 charakteristische Reaktionen der Alkane, Alkene und Halogenalkane experimentell herausgearbeitet, um einige Vorstellungen über die Mechanismen dieser Reaktionen zu entwickeln. Dabei werden auch kinetische Untersuchungen durchgeführt. Auch hier erkennt man die Sonderstellung der Kohlenstoffchemie: in flüssiger Phase sind organisch-chemische Reaktionen gewöhnlich langsamer als anorganische Reaktionen.

Die Besonderheiten der Kohlenstoffchemie sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden. Aus der in 17) gewählten Darstellung, die für einen Universitätskurs gedacht ist, sollten die wichtigsten Überlegungen auch in der Schule verdeutlicht werden:

1. Abgesehen von Wasserstoff gibt es von Kohlenstoff viel mehr Verbindungen als von allen anderen Elementen.
2. Die meisten Kohlenstoffbindungen enthalten zusätzlich Wasserstoff.
3. Organische Verbindungen haben gewöhnlich eine ganze Anzahl von C-C-Bindungen.

Sowohl Kohlenstoff als auch Wasserstoff sind demnach ungewöhnliche Elemente. Woher kommt das? Ob chemische Reaktionen ablaufen oder nicht, läßt sich thermodynamisch oder/und kinetisch begründen. Aufschluß darüber erhält man

1. aus einem Vergleich der Bindungsenergien von Wasserstoff und Kohlenstoff miteinander und mit anderen Elementen,
2. aus einem Vergleich der Größe von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen mit denen anderer Elemente und
3. aus der Betrachtung einsamer Elektronenpaare und unbesetzter Orbitale.

Thermodynamisch ist die Bildung von C-C- und C-H-Bindungen bevorzugt; diese Bindungen haben hohe Bindungsenergien. Jedoch kommt es nicht nur auf das ΔH einer Reaktion an. Es ist auch von großer Bedeutung, welche C-C- und C-H-Bindungen gebrochen und gebildet werden, d.h. auch die Entropieänderung entscheidet über den Ablauf der Reaktion. Hinzu kommt, daß thermodynamisch

mögliche Reaktionen nicht ablaufen, wenn eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich aber nicht vorhanden ist, um zunächst einige C-C- und C-H-Bindungen zu brechen.
Von diesen Grundlagen ausgehend kann man die Verbindungsklassen der Organischen Chemie nach den verschiedenen σ- oder π-Bindungstypen herleiten.

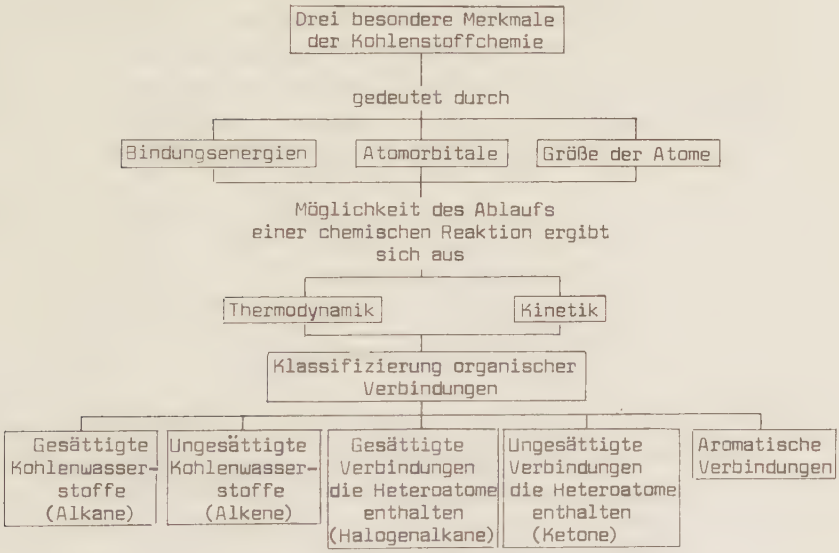


Abb. 0.5 Die Besonderheiten der Chemie des Kohlenstoffs als Einführung in die Organische Chemie

Kapitel 2 stellt diese Charakteristika der Kohlenstoffchemie und ihre Deutung über Bindungsenergien, Atomorbitale und Atomgrößen dar. Es wird gezeigt, wie der Begriff der Bindungsenergie in den Chemieunterricht eingeführt werden könnte und wie man aus thermochemischen Daten C-C-, C-H- und C=C-Bindungsenergien berechnet. Über Energiediagramme werden dann Enthalpieänderungen für organische Reaktionen ermittelt und in Verbindung mit Bindungsbildungs- und Bindungsbrechungsprozessen (d.h.

Strukturveränderungen) gebracht. Ist diese Grundlage gelegt, kann man die charakteristischen Reaktionen von Alkanen, Alkenen und Halogenalkanen über ihre Reaktivität bzw. Stabilität gegenüber einem Partner verdeutlichen. Homolytische Reaktionen sind typisch für Alkane, heterolytiche Reaktionen für Alkene und Halogenalkane. In Kapitel 3 wird die homolytische Substitution - die Chlorierung von Cyclohexan - experimentell untersucht; die elektrophile Addition von Brom an Alkene wird in den Kapiteln 4 bis 7 behandelt; die nukleophile Substitution und die Eliminierung werden in den Kapiteln 8 und 9 an Halogenalkanen vorgestellt.

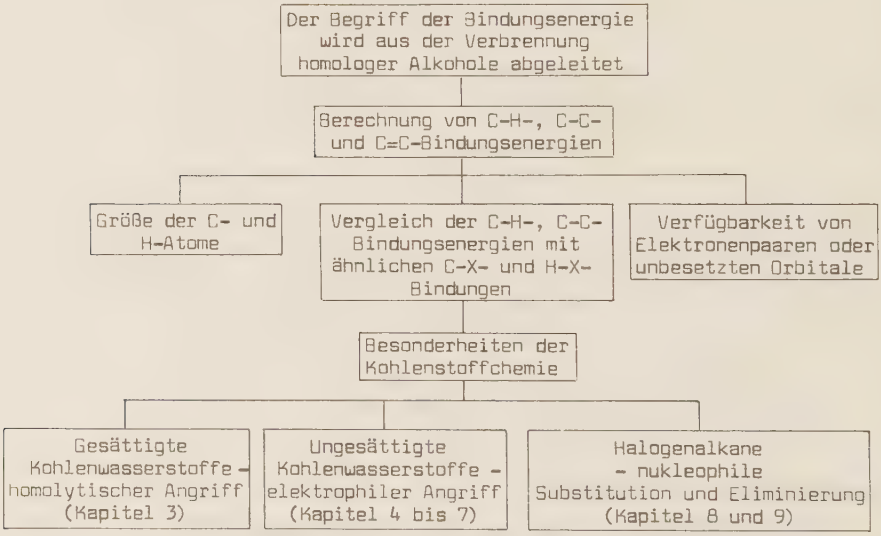
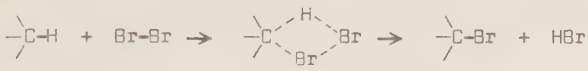


Abb. 0.6

0.6 Die homolytische Substitution an Alkanen

In Kapitel 2 werden einige Gründe dafür angeführt, daß Kohlenwasserstoffatome in gesättigten Kohlenwasserstoffen nur schwer angegriffen werden. Elektrophile treten kaum in Reaktion, während sich Radikale schnell umsetzen, sofern die Reaktionsbedingungen günstig sind. In der Schulliteratur wird der Mechanismus der Bromierung von Alkanen nur im Nuffield Advanced Physical Programm näher behandelt[18]. Es wird darauf hingewiesen, daß die Farbe des Broms bei Raumtemperatur nur langsam verschwindet, wenn man Brom zu einem Alkan gibt. Als möglicher Mechanismus werden angegeben:

oder



In jedem Fall ist eine beträchtliche Aktivierungsenergie erforderlich; das macht den langsamen Reaktionsablauf verständlich. Bei starker Belichtung verschwindet die Bromfarbe demgegenüber schnell. Aus dieser Beobachtung leitet man ab, daß das gefärbte Brom Licht absorbiert. Dabei wird Brom in Atome aufgespalten, und eine Radikalkettenreaktion kommt in Gang. Es wird angenommen, daß auf diesem Wege eine geringere Aktivierungsenergie erforderlich ist.

In Kapitel 3 geht es darum, über den Mechanismus der Halogenierung von Alkanen Aussagen zu machen. Experimentelle Hinweise dafür ergeben sich insbesondere aus der Chlorierung von Cyclohexan; weitere wertvolle Einblicke liefert die Berechnung der Enthalpieänderungen aus Bindungsenergiewerten.

Man kann im Unterricht nach zwei Alternativen vorgehen. Entweder wird zuerst der Mechanismus besprochen, um dann nach experimentellen Ergebnissen zu suchen, die diesen Mechanismus belegen. Dieses Vorgehen gibt den Schülern wenig Gelegenheit, Vorstellungen

selbst zu entwickeln. Wenn im umgekehrten Fall Vorschläge aus den Experimenten abgeleitet werden, liegen die entscheidenden Aktivitäten beim Schüler; dieses Verfahren spiegelt die naturwissenschaftliche Methode besser wider. Es mag dabei herausgearbeitet werden, daß wir unsere Vorstellung vom Mechanismus einer Reaktion als Analogie beschreiben. Dabei lernt der Schüler ein Modell - die Theorie - benutzen, um Unbekanntes mit Bekanntem zu erklären. Ist ein brauchbares Modell gefunden, stellt es oft die Grundlage für eine mathematische Behandlung der Ergebnisse dar, aus denen quantitative Vorhersagen abgeleitet werden, um daran wiederum das Modell zu überprüfen. Im Zusammenhang mit den Reaktionsmechanismen kommt unvermeidlich die Reaktionsgeschwindigkeit ins Gespräch. Sie wird durch thermodynamische und kinetische Faktoren bestimmt. Diese Faktoren sollten nicht schon in dieser Phase des Unterrichts näher bestimmt werden, sondern erst, wenn man tiefer in die Organische Chemie eindringt. Am Anfang kommt man mit einer Betrachtung von Größe und Vorzeichen der Enthalpieänderung aus, um vorherzusagen, ob eine Reaktion abläuft, wenn man dabei gleichzeitig darauf hinweist, daß noch andere Faktoren wie die Entropieänderung hierfür von Bedeutung sind.
Eine gültige Theorie muß nicht nur Versuchsergebnisse erklären, sondern auch Vorhersagen über Reaktionen unter bestimmten experimentellen Bedingungen zulassen. Ist einmal die Theorie der Chlorierung von Cyclohexan aus den Experimenten gefunden, ist die unterschiedliche Reaktivität der Halogene gegenüber den Alkanen vorherzusagen. Für die Reaktionen

$$C_2H_{6(g)} + X_{2(g)} \longrightarrow C_2H_5X_{(g)} + HX_{(g)}$$

werden die zugehörigen ΔH-Werte aus Bindungsenergiediagrammen wie folgt gefunden:

X	ΔH (kJ mol^{-1})
F	- 480
Cl	- 104
Br	- 36
J	+ 21

Ähnlich sind auch die ΔH-Werte für den ersten und zweiten Schritt der Kettenfortpflanzung berechenbar. Es braucht nun in keinem Lehrbuch nachgesehen zu werden, daß Fluor explosionsartig mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen reagiert, während Jod sich nicht umsetzt; die Gegenreaktion läuft ab.

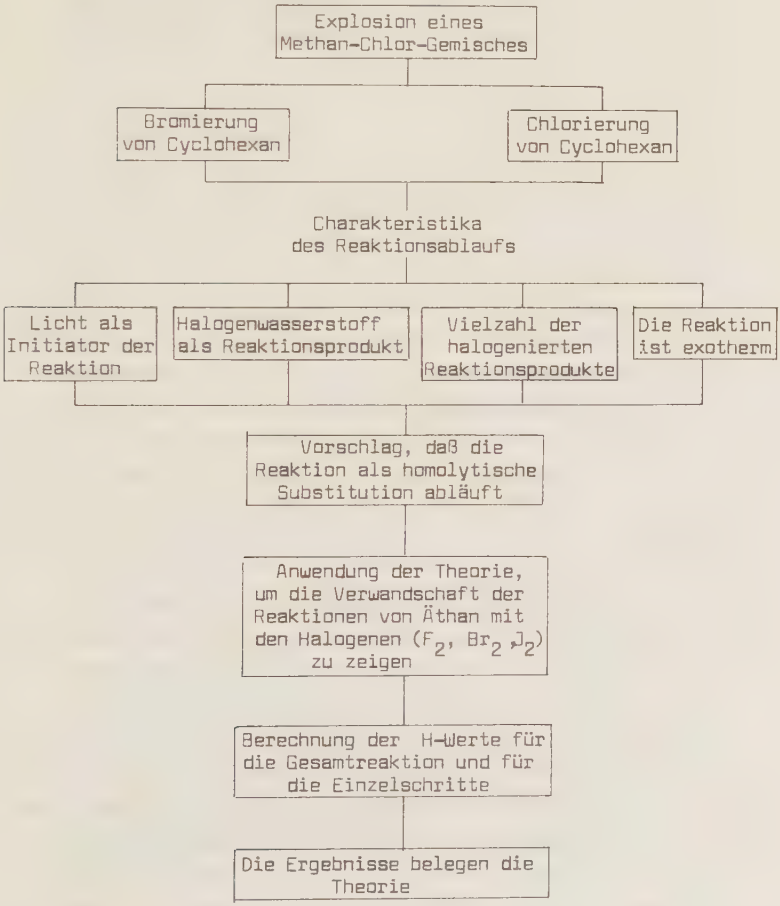


Abb. 0.7 Flußdiagramm für Kapitel 3 - die homolytische Substitution

1.) Die elektophile Bromierung der Alkene

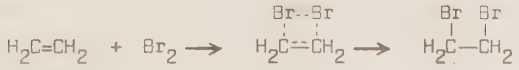
In einem Artikel "Kinetics - early and often"[19], bemerkt J.A.Campbell, Koordinator des CHEM-Study-Programms: "Studies of rates and mechanisms in chemical reactions has now become central to the understanding of chemistry. Thus, it seems most important to introduce a reasonable discussion of these ideas in the earliest courses in chemistry and to reinforce these ideas in subsequent courses, basing the approach as firmly as possible on experimental observations directly accessible to the student."
In dem gleichen Artikel beschreibt Campbell den inzwischen klassischen "blue-bottle"-Versuch: Beim Schütteln eines Kolbens mit einer farblosen Flüssigkeit, in der unbekannte Chemikalien gelöst sind, wird eine Blaufärbung erhalten. Die Blaufärbung verschwindet langsam und kehrt beim Schütteln wieder. Dieses Aufsehen erregende Experiment versetzt Schüler in eine Forschungssituation: Beobachtungen werden angestellt, Hypothesen formuliert und überprüft und eine Theorie für den Reaktionsablauf entwickelt. Mit diesem scheinbar einfachen System kann man die Begriffe Mechanismus und Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion einführen. Leider sind nicht alle Systeme visuell so interessant und intellektuell herausfordernd wie der "blue-bottle"-Versuch.

In der Schulliteratur sind nur wenig Reaktionen beschrieben, aus denen man Begründungen für einen Reaktionsmechanismus direkt aus den Versuchsergebnissen ableiten kann. Aus kinetischen Experimenten bekommt man wertvolle Informationen, aber nur wenige Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie sind allein kinetisch begründbar. Es müssen die Strukturänderung und Zwischenprodukte der Reaktion experimentell belegt werden. Dies ist die entscheidende Schwierigkeit für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen in Schulen: schlüssige experimentelle Ergebnisse müssen mit einfachem Gerät zugänglich sein. Wir

beschreiben in dieser Arbeit die Bromierung eines Alkens in polarem Medium.
In Kapitel 2 wird die Erklärung gegeben, daß die C=C-Doppelbindung wegen des π-Elektronenangebots elektrophil angreifbar ist. Die C=C-Doppelbindung ist deshalb die schwache Stelle einer C-C-Kette. Bevor jedoch auf den Reaktionsmechanismus näher eingegangen wird, legen quantitative Untersuchungen in Kapitel 4 die Bromierung von Alkenen als Addition fest. Das Molverhältnis wird durch die Gleichung beschrieben:

$$C_2H_{4(g)} + Br_{2(fl)} \longrightarrow C_2H_4Br_{2(fl)}$$

Die Kapitel 5, 6 und 7 beschäftigen sich mit der Frage, wie aus den Reaktionsteilnehmern die Reaktionsprodukte entstehen. Um Schülern dieses Problem nahezubringen, sollten sie Kekulés Vorschlag für einen cis-Mechanismus diskutieren:



Für unerfahrene Schüler ist dieser Mechanismus sehr attraktiv. Die Ergebnisse der Versuche sollen diese Hypothese widerlegen. Es muß dann ein neuer Mechanismus gefunden werden.
In den Kapiteln 4 bis 7 soll aber nicht nur auf den Reaktionsmechanismus näher eingegangen werden. Bei der Bromierung von Alkenen wird die Stöchiometrie der Reaktion über eine Rücktitration des Bromüberschusses gefunden. Die Theorie der Rücktitration und die Anwendung von Oxidationszahlen kommt bei der Titration von Jod mit Thiosulfat zum Zuge. Diese Titration kehrt in den Kapiteln 6 und 9 wieder. In einem weiteren Experiment werden Molmassen über die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

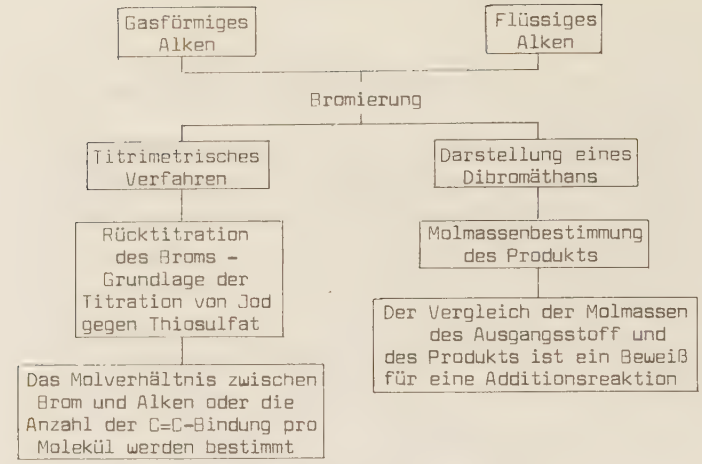


Abb. 0.8 Flußdiagram für Kapitel 4 - Stöchiometrie der Brom-Alken-Reaktion

Kapitel 5 stellt die Identifizierung und Analyse von 1-Brom-2-chloräthan - das sich bei der Bromierung von Äthen in Gegenwart von Chloridionen bildet - vor. Nach Herstellung und Reinigung wird diese "unbekannte" Verbindung identifiziert: Molmassenbestimmung in Kolbenproberofen und Analyse von Brom und Chlor durch potentiometrische Titration nach einer Verbrennung nach Schöniger.

Abb. 0.9 Flußdiagram für Kapitel 5 - Identifizierung eines gemischten Halogenids

Kapitel 6 liefert die kinetischen Argumente für den Mechanismus der Bromierung. In Chemiecurricula haben reaktionskinetische Untersuchungen bisher keine oder doch nur eine geringe Rolle gespielt. Sie kommen auch in der deutschen Schulbuchliteratur nicht vor. Dieser Mangel mag daher rühren, daß früher nur wenige Mechanismen untersucht waren, reaktionskinetische Untersuchungen konnte man gewöhnlich nur schwer durchführen; auch interessierten sich Chemiker mehr für andere Bereiche der Chemie. Das hat sich dann in der Schule widergespiegelt. Dazu bemerkt jedoch Campbell "the studies of rates and mechanism has now become central to the understanding of chemistry." Im Nuffield-Programm[20] wird mit der Messung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit ein Anfang gemacht. Ein besonders interessantes Beispiel ist die Zersetzung von Thiosulfat mit Säure. Es gelang aber nicht, solche kinetischen Experimente für die Schüler zu entwickeln, aus denen Schlüsse auf den Reaktionsablauf gezogen werden können.

Die Bromierung von Allylchlorid in Methanol ist von 2.Ordnung, was sich aus titrimetrischen oder kolorimetrischen Messungen ergibt. Die Kapitel 6, 8 und 9 sollen deutlich machen, was bei kinetischen Untersuchungen in der Schule herausgefunden werden soll:

1. In Abwesenheit eines Katalysators bestimmen nur Konzentration und Temperatur die Geschwindigkeit einer irreversiblen Reaktion.
2. Den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Konzentration der Reaktionsteilnehmer kann man nur experimentell finden, er ist nicht aus der stöchiometrischen Gleichung abzuleiten.
3. Der experimentell ermittelte Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit gibt Aufschluß über den Schritt der Reaktion, der die Geschwindigkeit bestimmt.

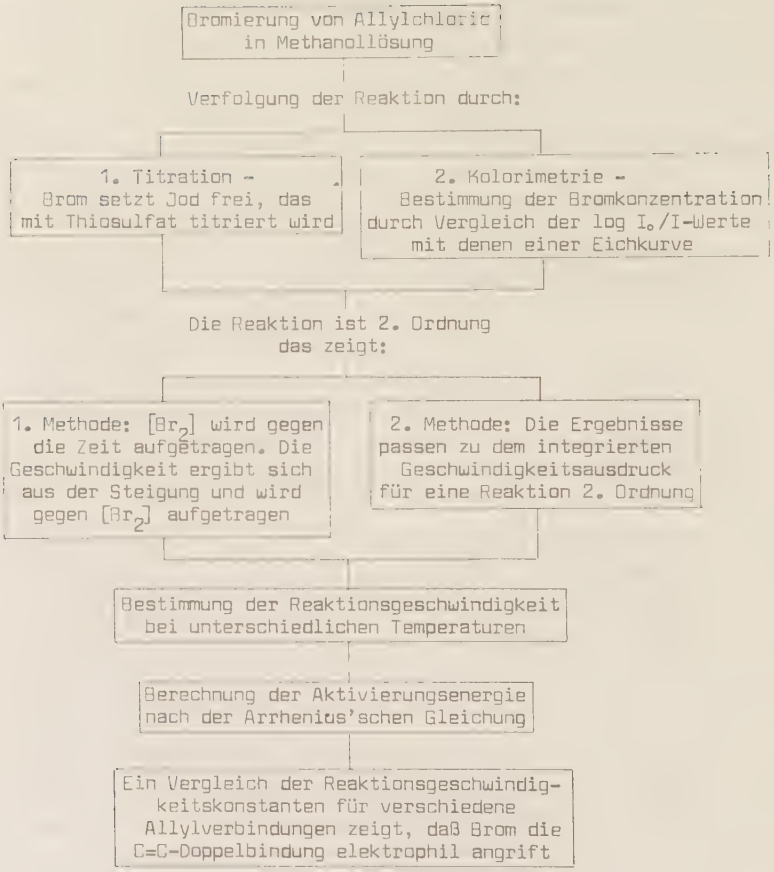
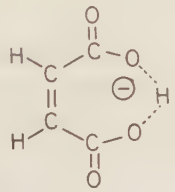


Abb. D.10 Flußdiagram für Kapitel 6 - Die Bromierung von C=C-Doppelbindungen ist 2. Ordnung

Der stereochemische Ablauf der Bromierung als trans-Addition wird in Kapitel 7 dargestellt. Aus den Ergebnissen von potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen von Malein- und Fumarsäure mit Natronlauge werden ihre Strukturformeln abgeleitet. Zur Deutung der Maleinsäurekurve wird ein Hydrogenmalonation angenommen:



Diese Formulierung ist nur möglich, wenn eine cis-Anordnung der Carboxylgruppen vorliegt. Im Anschluß an die Bromierung von Malein- und Fumarsäure wird ein einfaches Verfahren beschrieben, um D,L-Dibrombernsteinsäure, das Bromierungsprodukt der Maleinsäure, teilweise in die optischen Antipoden zu zerlegen.

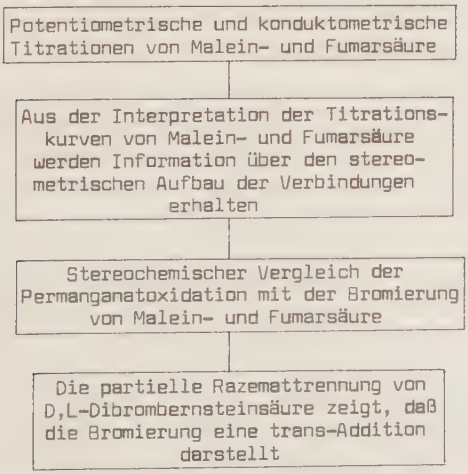


Abb. D.11 Flußdiagram für Kapitel 7

Als Ergebnis der Kapitel 4 bis 7 wird für die Bromierung an C=C-Doppelbindungen ein Mechanismus formuliert.

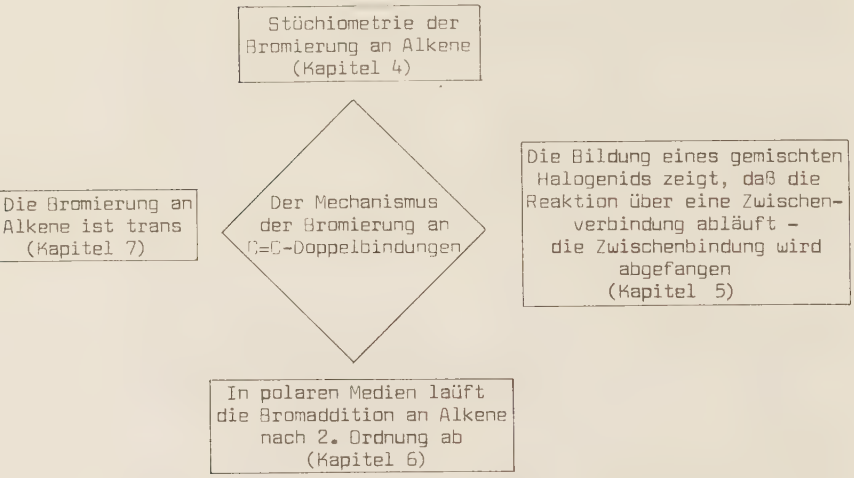


Abb. 0.12 Vorschlag, aus den Ergebnissen der Kapitel 4 bis 7, den Mechanismus für die Bromaddition an Alkene zu entwickeln

0.8 Die Reaktivität der C-Halogenbindung - die Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung

In Kapitel 2 wurde bereits angemerkt, daß die Einführung eines Heteroatoms (X) in eine Kohlenwasserstoffkette die Eigenschaften drastisch verändert. Das Heteroatom hat entweder ein einsames Elektronenpaar oder ein leeres Orbital; die C-X-Bindung ist ferner im Vergleich zur C-H- und C-C-Bindung schwächer, länger und polarer. Folglich wird dadurch die Stabilität der Kohlenwasserstoffkette gegenüber heterolytischen Reagenzien vermindert. Das positiv geladene Kohlenstoffatom ist einem nucleophilen Angriff gegenüber zugänglich. Indem ein Halogenatom (X) ersetzt wird, läuft die Substitution ab. Weil ein Nucleophil aber auch eine Base ist, können Halogenalkane unter besonderen Bedingungen

aber auch eine Eliminierung eingehen.
In den Kapiteln 8 und 9 geht es hauptsächlich darum, Substitution und Eliminierung als gleichzeitig ablaufende Reaktionen darzustellen. Dieses typische Verhalten der Halogenalkane ist erstaunlicherweise in den modernen Curricula nicht aufgegriffen. Im Nuffield Advanced Chemistry Programm[21] wird z.B. nur die Substitutionsreaktion an Halogenalkanen untersucht. Die Geschwindigkeiten, mit der 1-Jod-, 1-Brom- und 1-Chlorbutan hydrolysieren, werden über Festigkeit und Länge verschiedener C-Halogenverbindungen erklärt. In dem Scottish Sixth Year Studies[22] wird die Verwendung der Halogenalkane in der organischen Synthese auf nukleophile Reaktionen mit OH^-, SH^-, RO^-, NH_3 und CN^- zurückgeführt. Die Begrenzung mancher Synthesewege erklärt man aus der Struktur der entsprechenden Alkylgruppe.
Einzig das Nuffield Advanced Physical Science Programm behandelt Substitution und Eliminierung von Halogenalkanen als Konkurrenzreaktionen. Von Einfluß sind: die Natur der Alkylgruppe, die Abgangsgruppe, das Lösungsmittel, das Nukleophil, die Konzentration des Nukleophils und die Temperatur. Eine solche Diskussion kann wohl nur bei den besten Schülern Erfolg haben. Es wäre besser, sich auf nur zwei Faktoren zu beschränken. In Kapitel 8 wird die Basenkonzentration als wichtigster Faktor, der Substitution und Eliminierung am t-Butylchlorid bestimmt, herausgegriffen. In wässriger Lösung gibt es zu 100% Substitution, in stark alkalischer Lösung 100% Eliminierung. Der S_N1- und der E1-Mechanismus werden entwickelt und die Kinetik der S_N1-Reaktion untersucht. An den isomeren Brombutanen wird dann gezeigt, welchen Einfluß die Struktur der Alkylgruppe auf das Verhältnis von Eliminierung und Substitution hat.
Reaktionskinetische Betrachtungen wurden bereits in Kapitel 6 mit der Untersuchung einer Reaktion 2.Ordnung eingeführt. Dieses Thema wird nun mit der Untersuchung einer Reaktion 1.Ordnung erweitert. Es sind die Hydrolyse von t-Butylchlorid in Aceton-Wasser und die Eliminierung von 2-Brombutan unter stark alkalischen Bedingungen. Gerade aus dem letzten Versuch geht deutlich hervor, daß die Reaktionsordnung durch die Reaktionsbedingungen entscheidend mitbestimmt wird.

Eine andere Eliminierungsreaktion enthält Kapitel 9. Die Untersuchung dieser Reaktion mag verdeutlichen, wie scheinbar zufällige Beobachtungen eine wissenschaftliche Untersuchung auslösen können: nach der Thiosulfattitration mit Stärke - in Kapitel 4 - kehrt die Blaufärbung nach der Titration wieder (weil Jodid mit Dibromäthan reagiert). Die Schüler werden hier in die Lage eines Forschers versetzt, der einen überraschenden Befund aufklären soll. Es wird zunächst die Stöchiometrie der Reaktion untersucht, dann die Kinetik. Hierfür wird ein besonderes Verfahren gewählt: Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen großem Überschuß an einer Komponente ergibt jedesmal ein Gesetz 1.Ordnung, aber die Geschwindigkeitskonstanten sind unterschiedlich. Werden sie gegen die Konzentration des Überschusses graphisch aufgetragen, erhält man wiederum eine Gerade. Aus der Steigung dieser Geraden wird die Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion 2.Ordnung bestimmt. Aus der stöchiometrischen Gleichung kann auch hier keine Vorhersage über die Kinetik abgeleitet werden. Zu den experimentellen Ergebnissen passen zwei Reaktionsmechanismen, eine Eliminierung und eine Substitution, auf die eine Eliminierung folgt.

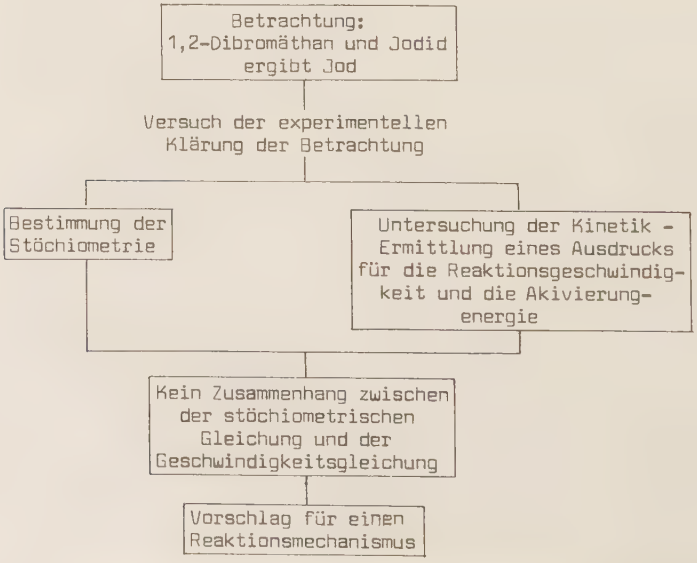


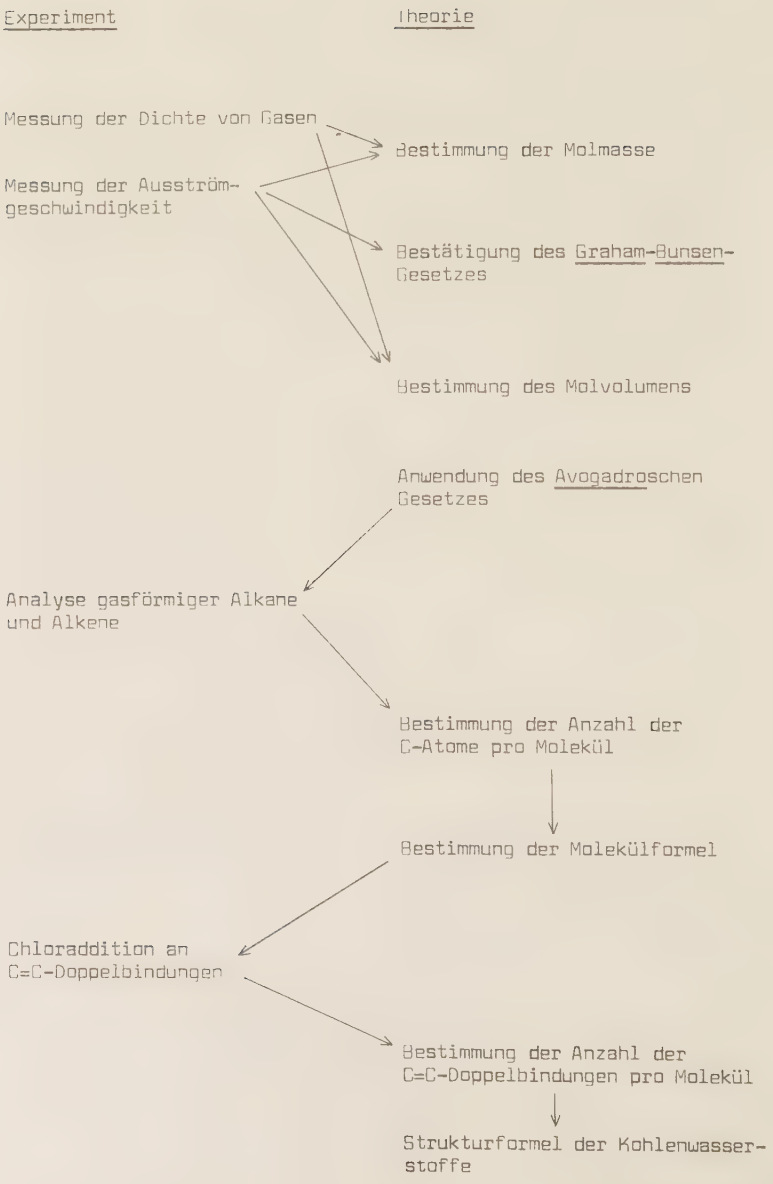
Abb. 0.13 Flußdiagramm für Kapitel 9 - Eliminierung von 1,2-Dibromäthan

1. Analyse gasförmiger Alkane und Alkene

1.1 Groblernziele

1. Die Molmassen gasförmiger Kohlenwasserstoffe über die Dichten und Ausströmzeiten bestimmen.
2. Aus experimentellen Ergebnissen die Größe des Molvolumens von Gasen bei Raumtemperatur bestimmen und das Graham-Bunsensche Gesetz bestätigen.
3. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Molekül in gasförmigen Kohlenwasserstoffen bestimmen.
4. Aus experimentellen Ergebnissen die Summenformel eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs finden.
5. Aus experimentellen Ergebnissen mögliche Strukturformeln für einfache Alkane und Alkene ableiten.

1.2 Struktur des Kapitels



1.3 Molmassenbestimmungen von Gasen

1.3.1 Feinlernziele

Nach der Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein:

1. Gasdruckdosen zu benutzen und aus der Bestimmung von Masse und Volumen der Gase deren Dichte zu berechnen.
2. aus der Dichte und dem Molvolumen unter Normalbedingungen die Molmasse zu ermitteln.
3. einen Kolbenprober zu benutzen, um die Ausströmgeschwingigkeiten verschiedener Gase zu vergleichen.
4. das Grahamsche Gesetz zur Berechnung der Molmasse anwenden.
5. aus einer Versuchsreihe das Grahamsche Gesetz graphisch ableiten.

1.3.2 Theorie zu den Versuchen

Aus dem Avogadroschen Gesetz, das besagt,

"Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Gasvolumina die gleiche Anzahl von Molekülen"

folgt, daß die Molmasse eines idealen Gases seiner Dichte direkt proportional ist. Die Molmassen von Gasen können daher aus Dichtemessungen oder aus physikalischen Größen, die dichteabhängig sind, ermittelt werden:

Molmasse ~ Dichte

Molmasse ~ dichteabhängige, physikalische Größe

Stellt man diese Beziehungen graphisch dar, ergeben sich Geraden, deren Steigung der jeweilige Proportionalitätsfaktor ist. Bei Dichtemessungen unter Normalbedingungen bekommt der Proportionalitätsfaktor den Wert 22,41 $dm^3\ mol^{-1}$.

$$\text{Molmasse} = 22{,}41 \cdot \text{Dichte} \qquad (1.1)$$

Eine dichteabhängige physikalische Größe ist der Auftrieb. Nach dem Archimedischen Prinzip ist der Auftrieb gleich dem Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeits- oder Gasmenge.

Auftrieb ~ Dichte

daraus folgt: Molmasse ~ Auftrieb

Hierbei wird der Auftrieb eines Gases bekannter Molmasse (M_1) mit dem eines Gases unbekannter Molmasse (M_2) verglichen.

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{\text{Auftrieb 2. Gas}}{\text{Auftrieb 1. Gas}}$$

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot \text{Auftrieb 2. Gas}}{\text{Auftrieb 1. Gas}}$$

$$M_2 = \text{Konstante} \cdot \text{Auftrieb 2. Gas}$$

Eine andere dichteabhängige physikalische Größe ist die Ausströmgeschwindigkeit eines Gases. Graham fand, daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases (oder die Ausströmzeit durch ein kleines Loch) umgekehrt proportional der Wurzel der Gasdichte (ρ) ist.
Wenn ein Gasvolumen V in t Sekunden ausströmt, ist

$$\frac{V}{t} \sim \frac{1}{\sqrt{\rho}}$$

Da die Dichte der Molmasse direkt proportional ist, gilt

$$\frac{V}{t} \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \qquad (1.2)$$

Wenn V cm^3 Gas mit Molmasse M_1 in t_1 Sekunden ausströmen, benötigen V cm^3 Gas Molmasse M_2 t_2 Sekunden:

$$\frac{V}{t_1} \sim \frac{1}{\sqrt{M_1}} \quad ; \quad \frac{V}{t_2} \sim \frac{1}{\sqrt{M_2}}$$

$$\frac{V/t_2}{V/t_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

$$\left(\frac{t_1}{t_2}\right)^2 = \frac{M_1}{M_2}$$

Bei Kenntnis von M_2 kann M_1 berechnet werden:

$$M_1 = \frac{M_2}{t_2^2} \cdot t_1^2 \qquad (1.3)$$

$\left(M_2/t_2^2\right)$ ist eine Konstante.

1.3.3 Stand der Literatur

Bei Dichtemessungen von Gasen wird gewöhnlich die Masse
1. des leeren und
2. des mit Gas gefüllten Behälters
ermittelt. Für diese Messungen verwendet man folgende Geräte: Gasmolwaage[1], Gassammler, Wägekugel[2], oder einfacher einen 100 cm^3 Kolbenprober[3], einen 100 cm^3 Meßkolben[4], eine Polyäthylenflasche[5], oder eine Medizinerspritze[6].
Es ist auch möglich, einem ausgewogenen Gasbehälter ein bekanntes Volumen (Butan) zu entnehmen und dann die Masseabnahmen des Behälters festzustellen.[7][8]
Für die Molmassebestimmungen nach dem Archimedischen Prinzip benutzt man die Gasmolwaage nach Kintoff.[9]
Für die Ausströmungsmethode eignet sich eine Bürette[10] oder ein 100 cm^3-Kolbenprober.[11][12][13]
Viele Methoden zur Molmassenbestimmung von Gasen sind Demonstrationsversuche und nicht für Schülerübungen geeignet. Vielfach besteht die Schwierigkeit darin, daß die Behälter vor der Messung mehrmals mit dem Gas gespült werden müssen. Eine große Menge Gas wird daher benötigt und geht verloren. Bei einigen Verfahren muß zunächst die absolute Masse des Behälters (entweder durch Evakuieren oder Bestimmen der Masse der Luft) ermittelt werden.

Wir haben eine Methode entwickelt, die gegenüber den oben beschriebenen beachtliche Vorteile aufweist und eine direkte Messung der Gasdichte erlaubt. Auf einer oberschaligen Waage mit dem Wägebereich bis 160 g werden 0,5 dm^3 Gasdruckdosen mit Ventil[14] ausgewogen. (Einige Druckdosen mit flüssigen Gasen (z.B. Butan) überschreiten den Wägebereich. Wenn man die Waageschale abnimmt, lassen sich auch die schweren Gefäße auswiegen). Man läßt nun genau 100 cm^3 Gas aus der Druckdose in einen Kolbenprober strömen. Die Druckdosen werden dann zurückgewogen. Diese Methode ist sehr schnell, kein Gas geht verloren, die Berechnung ist einfach.

1.3.4 Dichtemessungen von Gasen

1.3.4.1 Chemikalien

Zwei unbekannte gasförmige Kohlenwasserstoffe

Geräte

100 cm^3 Kolbenprober mit kurzem Schlauchaufsatz
Waage

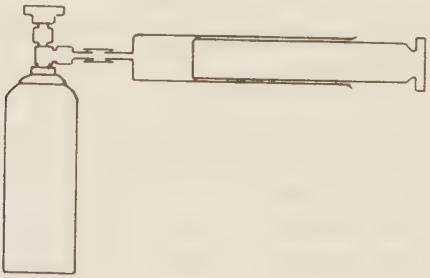


Abb. 1.1 Molmassenbestimmung eines Gases mit einer Gas-Druckdose

1.3.4.2 Durchführung

Die Gasdruckdose mit Eckventil wird ausgewogen und dann über einen kurzen Schlauch mit einem Kolbenprober verbunden. Über das Ventil läßt man 100 cm^3 Gas in den Kolbenprober strömen und wiegt die Druckdose mit Ventil zurück. Drei Parallelmessungen werden für jedes Gas durchgeführt und die durchschnittliche Masse für 100 cm^3 Gas ermittelt. Raumtemperatur und Druck werden gemessen.

1.3.4.3 Versuchsergebnisse

Temperatur = 23,5 °C; Druck = 758 mm Hg

Gas	Durchschnittliche Masse von 100 cm^3 des Gases (mg)	Dichte des Gases unter Normalbedingungen ($g\ dm^{-3}$)	Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	
			gefunden	Literaturwert
Methan	66	0,717	16,10	16,0
Äthan	122	1,328	29,77	30,0
Äthen	113	1,230	27,57	28,0
Propen	173	1,884	42,22	42,0
1,3-Butadien	223	2,428	54,41	54,0
1-Buten	231	2,515	56,37	56,0
2-Methylpropen	231	2,515	56,37	56,0
n-Butan	240	2,613	58,56	58,0

Tabelle 1.1

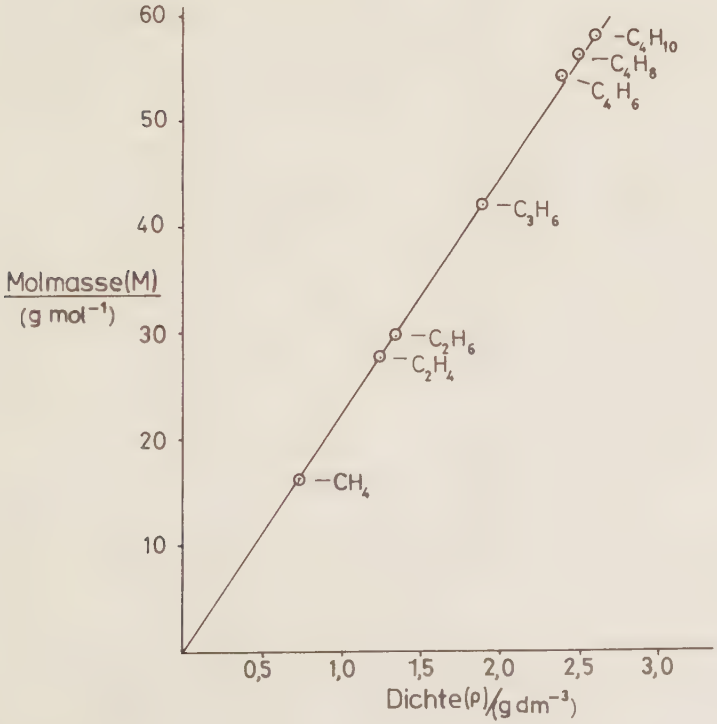


Abb. 1.2

1.3.5 Messung der Ausströmgeschwindigkeit von Gasen

1.3.5.1 Chemikalien

Verschiedene gasförmige Kohlenwasserstoffe in Druckdosen
Gas bekannter Molmasse

Geräte

100 cm^3 Kolbenprober
Dreiwegehahn
Kleines Glasrohr mit Ausströmungsdüse aus Aluminium
Stoppuhr
Stativ, Klammer und Muffe

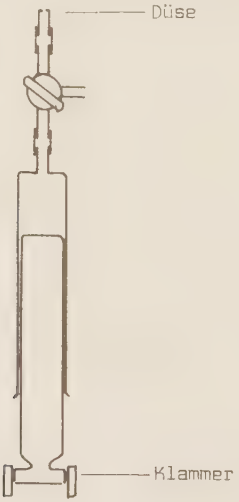


Abb. 1.3 Molmassenbestimmung nach der Ausströmungsmethode

Vorbemerkung

Der Kolbenprober muß sehr sauber sein, so daß sich der Kolben leicht im Zylinder bewegt. Es sollen 2-3 Versuche mit Luft durchgeführt werden.

1.3.5.2 Durchführung

Abb. 1.3 zeigt den Aufbau der Apparatur. Die Apparatur muß zwei- bis dreimal gespült werden, bevor man ungefähr 100 cm^3 eines Gases bekannter Molmasse einleitet. Besonders eignet sich das Laborgas Propan.
Der Dreiwegehahn wird so gestellt, daß das Gas durch die Düse ausströmt, der Zylinder fällt, und es wird die Zeit gestoppt, die dieser für die Strecke von 80 bis 20 cm^3 benötigt.
Es werden drei Parallelmessungen durchgeführt und der Durchschnittswert der Zeit berechnet.
In gleicher Weise wird mit dem unbekannten Gas verfahren. Soll das Grahamsche Gesetz abgeleitet werden, so müssen 4-5 verschiedene Gase eingesetzt werden.

1.3.5.3 Versuchsergebnisse

Das Laborgas (Propan) wurde als Gas bekannter Molmasse benutzt.
Beispiel: 60 cm^3 Äthen bzw. Propan strömten in 30,65 s und 38,60 s aus.

$$M_{(\text{Äthen})} = \frac{M_{(\text{Propan})}}{t^2_{(\text{Propan})}} \cdot t^2_{(\text{Äthen})}$$

$$= \frac{44,10}{(38,60)^2} \cdot 30,65^2$$

$$= 27,80 \text{ g mol}^{-1}$$

Gas	t (s)	t^2 (s^2)	Molmasse (g mol^{-1}) gefunden	Molmasse (g mol^{-1}) Literaturwert	log t	log M (Literaturwert)
Äthen	30,65	939	27,80	28,1	1,486	1,448
Propen	37,97	1442	42,67	42,1	1,579	1,624
Propan	38,60	1489	Standard	44,1	1,586	1,644
1,3-Butadien	43,18	1864	55,18	54,1	1,635	1,733
1-Buten	44,21	1954	57,85	56,1	1,645	1,749
2-Methylpropen	43,99	1935	57,27	56,1	1,643	1,749
n-Butan	44,97	2022	59,85	58,1	1,653	1,764

Tabelle 1.2

Die gefundenen Molmassewerte der Kohlenwasserstoffe sind etwa 1-3 % größer als die Literaturwerte.

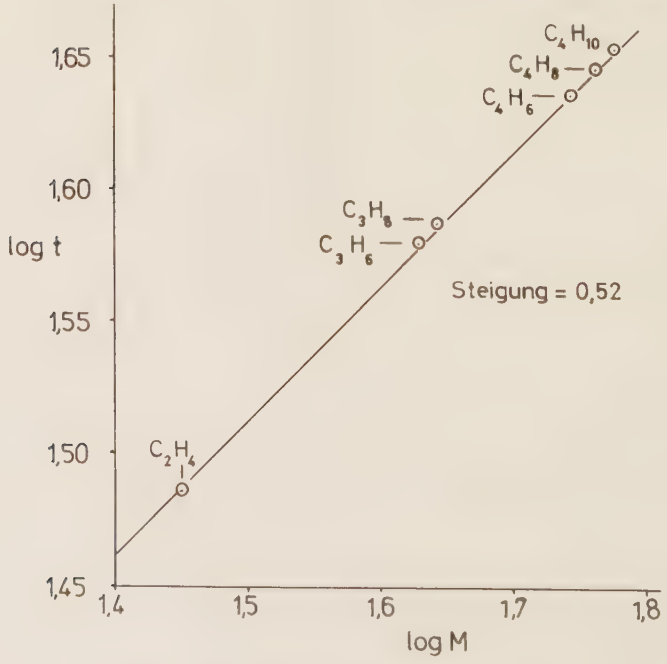


Abb. 1.4 Bestätigung des Grahamschen Gesetzes

1.4 Verbrennungsanalyse von gasförmigen Alkanen und Alkenen

1.4.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieses Versuches sollen Schüler in der Lage sein,

1. mit der Kolbenprober-Apparatur gasförmige Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid zu oxidieren.
2. das Gay-Lussacsche und Avogadrosche Gesetz zur Bestimmung der C-Atome pro Kohlenstoff-Molekül anzuwenden.

1.4.2 Theorie

Leitet man gasförmige Kohlenwasserstoffe über erhitztes Kupfer-II-oxid, so entstehen Kohlendioxid und Wasser. Wenn das Wasser entfernt ist, lassen sich die Volumina vom eingesetzten Kohlenwasserstoff und dem Kohlendioxid vergleichen.
Nach dem Gesetz von Gay-Lussac (1808), das besagt,

"Bei chemischen Reaktionen stehen die Volumina der - als Ausgangsstoffe oder Reaktionsprodukte - beteiligten Gase in einfachen ganzzahligen Verhältnissen zueinander"

müssen die Ausgangsvolumina Kohlenwasserstoff und die Endvolumina von Kohlendioxid in einem ganzzahligen Verhältnis stehen.

Das Avogadrosche Gesetz (1811) erklärt die Gay-Lussacschen Beobachtungen:

1 Raumteil Kohlenwasserstoff ⟶ x Raumteile Kohlendioxid
1 mol Kohlenwasserstoff ⟶ x mol Kohlendioxid
1 Molekül Kohlenwasserstoff ⟶ x Moleküle Kohlendioxid

Da 1 Molekül Kohlendioxid 1 C-Atom enthält und
x Moleküle Kohlendioxid x C-Atome enthalten,
so folgt, daß in
einem Molekül Kohlenwasserstoff x C-Atome vorhanden sind

Man erkennt daraus, daß das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Kohlendioxid unmittelbar die Anzahl C-Atome pro Kohlenstoffmolekül angibt.

Wenn die Formel des Kohlenwasserstoffs C_xH_y ist, lautet die Reaktionsgleichung:

$$\underset{1\text{ Raumteil}}{C_xH_{y(g)}} \xrightarrow{[O]} \underset{x\text{ Raumteile}}{x\,CO_{2(g)}} + \frac{y}{2}\,H_2O_{(fl)}$$

Werden 20 cm^3 Kohlenwasserstoff oxidiert, so entsteht ein ganzzahliges vielfaches Kohlendioxidvolumen. Daraus erhält man sofort den Wert für x.

1.4.3 Stand der Literatur

In einer Kolbenprober-Apparatur[13][15] kann der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von gasförmigen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig bestimmt werden. Dazu wird ein bekanntes Volumen des Kohlenwasserstoffs (C_xH_y) in Sauerstoff verbrannt:

$$\underset{1\text{ Raumteil}}{C_xH_{y(g)}} + \underset{(x+\frac{y}{4})\text{ Raumteile}}{(x+\tfrac{y}{4})\,O_{2(g)}} \longrightarrow \underset{x\text{ Raumteile}}{x\,CO_{2(g)}} + \frac{y}{2}\,H_2O_{(fl)}$$

Nach der Verbrennung hat sich das Gesamtvolumen vermindert.

$$V = 1 + (x + \tfrac{y}{4}) - x$$

$$V = 1 + \frac{y}{4}$$

y läßt sich aus der obigen Gleichung berechnen, die Absorption von CO_2 an Kaliumhydroxid ergibt x.

Bei höheren Kohlenwasserstoffen, wird das Gasvolumen während des Verbrennens zu groß, so daß die Methode nur für niedrige Kohlenwasserstoffe ($C \leqslant 3$) in Frage kommt. Die Methode erfordert große experimentelle Erfahrung und ist deshalb als Schülerexperiment nicht geeignet.

Der Wasserstoffgehalt eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs kann auch in einer Hochspannungslichtbogenkammer bestimmt werden.

$$\underset{1\text{ Raumteil}}{C_xH_{y(g)}} \longrightarrow \underset{}{x\,C_{(f)}} + \underset{\frac{y}{2}\text{ Raumteile}}{\frac{y}{2}\,H_{2(g)}}$$

Aus dem Vergleich des Anfang- und Endvolumens ergeben sich die Anzahl der Wasserstoffatome pro Kohlenwasserstoffmolekül. Der Versuch kann mit einer Bürette[10] oder mit Kolbenprobern[7][16] durchgeführt werden. Die Methode erfordert jedoch eine 10 kV Hochspannung und ist deshalb ebenfalls als Schülerversuch nicht geeignet.

Wird der Kohlenwasserstoff mit Kupferoxid in Kohlendioxid und Wasser überführt

$$\underset{1\text{ Raumteil}}{C_xH_{y(g)}} \longrightarrow \underset{x\text{ Raumteile}}{x\,CO_{2(g)}} + \frac{y}{2}\,H_2O_{(fl)}$$

und vergleicht man wiederum Anfang- und Endvolumina, läßt sich die Anzahl der C-Atome pro Kohlenwasserstoffmolekül sehr einfach direkt bestimmen. Der Versuch kann mit einem[17] oder zwei[18] Kolbenprobern durchgeführt werden. Die letzte Methode wird in der Versuchsanleitung beschrieben.

1.4.4 Kupferoxid-Oxidation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen

1.4.4.1 Chemikalien

Drahtförmiges Kupferoxid
Calciumchlorid
Zwei unbekannte Kohlenwasserstoffe in Druckdosen
Stickstoff

Geräte

2 100 cm^3 Kolbenprober

Dreiwegehahn

Quarzrohr (20 cm)

2 Glasstücke (siehe Abb. 1.5)

2 Calciumchlorid Trockenrohre

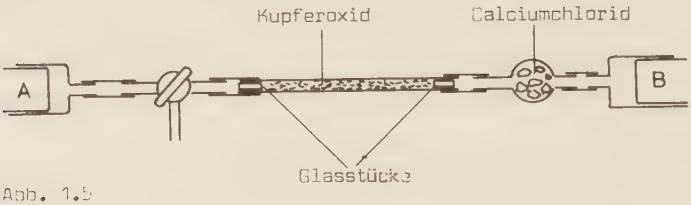


Abb. 1.5

Vorbemerkung

Die Apparatur muß zunächst mit Stickstoff gespült werden, um den Luftsauerstoff zu entfernen, weil der Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff ein explosives Gemisch gibt.

1.4.4.2 Durchführung

Das Quarzrohr wird vollständig mit drahtförmigem Kupferoxid gefüllt und die Apparatur mehrmals mit Stickstoff gespült, bis die Luft vollständig verdrängt ist. Man füllt dann 20 cm^3 des Kohlenwasserstoffs in den Kolbenprober A.
Der Dreiwegehahn wird so gestellt, daß Kolbenprober A und B verbunden sind. Nun wird das Kupferoxid erhitzt. Der Kohlenwasserstoff wird so lange über das Kupferoxid hin- und herbewegt, bis das Volumen konstant bleibt. Im Quarzrohr muß am Ende des Versuchs noch schwarzes Kupferoxid vorhanden sein. Nach dem Abkühlen wird das Endvolumen des entstandenen Gases abgelesen. Für den qualitativen Nachweis von CO_2 läßt man das Gas durch Kalkwasser perlen. Kupfer und Kupferoxid aus dem Quarzrohr werden für spätere Versuche gesammelt und durch Erhitzen in der Luft wieder vollständig in das Oxid überführt.

1.4.4.3 Versuchsergebnisse

Ausgangsvolumen des Kohlenwasserstoffs = 20 cm^3

Kohlenwasserstoff	Endvolumen von Kohlendioxid (cm^3)	Verhältnis der Ausgangs- und Endvolumen (cm^3)
Äthen	38	1 : 1,90
Propen	59	1 : 2,95
Propan	59	1 : 2,95
n-Butan	79	1 : 3,95
1-Buten	80	1 : 4,00
1,3-Butadien	80	1 : 4,00

Tabelle 1.3

Das Verhältnis der Ausgangs- und Endvolumen ist (fast) ganzzahlig. Somit bestätigt der Versuch das Gay-Lussacsche Gesetz, gleichzeitig wird die Anzahl der Kohlenstoffatome in einem gasförmigen Kohlenwasserstoffmolekül bestimmt.

1.5 Bestimmung der Anzahl C=C-Doppelbindungen durch Chlorierung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs

1.5.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieses Versuchs sollen Schüler in der Lage sein,

1. Kohlenwasserstoffe auf C=C-Doppelbindungen hin zu untersuchen und
2. die Anzahl C=C-Doppelbindungen in einem gasförmigen Kohlenwasserstoff zu bestimmen.

1.5.2 Theorie

Bei Raumtemperatur und besonders gut in polaren Medien addieren sich Chlor und Brom quantitativ an einfache Alkene. Die quantitative Reaktion mit Chlor wird in diesem Abschnitt zur Bestimmung der Anzahl Doppelbindungen pro Alken (oder Dien-) molekül benutzt. eine alternative Methode mit Brom wird in Abschnitt 4.3.6.5 beschrieben.

1.5.3 Stand der Literatur

Nach Angaben der Literatur[13][15] sollen 30 cm^3 Chlor mit einem Überschuß an Äthen (50 cm^3) in einer Kolbenprober-Apparatur miteinander reagieren, so daß ein Restvolumen von 50 cm^3 übrig bleibt.

$$C_2H_{4(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow C_2H_4Cl_{2(g)}$$

Dieses Ergebnis ist unverständlich. Das Reaktionsprodukt ist nicht - wie die Autoren annehmen - ein Gas, es sollten also nach der Reaktion nur noch 30 cm^3 Äthen vorhanden sein. Bei der Nacharbeitung des Versuchs haben wir diesen Wert auch gefunden. Entgegen den Angaben der Literatur[13] kann man die Chlorierung höherer Alkene nicht mehr in einer Kolbenprober-Apparatur über eine Volumenmessung verfolgen, wenn ein Alkenüberschuß vorliegt, weil sich die Alkene teilweise im Reaktionsprodukt lösen und so die Volumenmessungen verfälschen. Das in der Literatur beschriebene Verfahren ist schließlich auch deswegen zu kritisieren, weil bei der Verwendung eines Überschusses von Alken keine Sättigung des Kohlenwasserstoffs erreicht werden kann. Wir haben deswegen umgekehrt mit einem Chlorüberschuß gearbeitet.

1.5.4 Chlorierung von gasförmigen Alkenen

1.5.4.1 Chemikalien

Ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoff
Chlor aus einer Gasentwicklungsapparatur

Geräte

100 cm^3 Kolbenprober mit Hahn
100 cm^3 Kolbenprober ohne Hahn
Stativmaterial

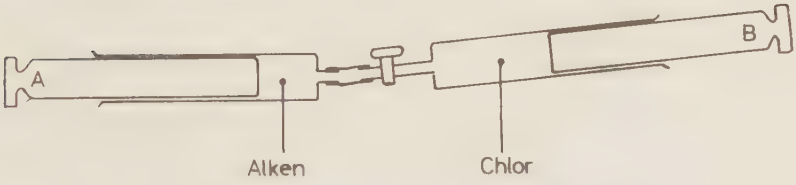


Abb. 1.6

Vorbemerkung

Chlor ist ein giftiges Gas und darf nur unter dem Abzug gehandhabt werden. Der Kolbenprober wird unter dem Abzug mit Chlor gefüllt; nach dem Versuch wird der Chlorüberschuß unter dem Abzug aus dem Kolbenprober gedrückt.

1.5.4.2 Durchführung

Unter dem Abzug wird der Kolbenprober mit Hahn mit genau 60 cm^3 Chlor gefüllt und der Hahn verschlossen. Der Kolbenprober kann nun zum Arbeitsplatz gebracht werden. Der Kolbenprober A wird mit 20 cm^3 Alken gefüllt und mit dem Kolbenprober B , der etwas schräg gestellt ist, verbunden. Man drückt das Alken langsam in das Chlor und beobachtet die Reaktionsgeschwindigkeit. Weil ein wenig Alken in der Kapillare verbleibt, müssen ungefähr 10 cm^3 Chlor nach A und dann wieder

zurück nach B gedrückt werden. Nachdem man die Apparatur gespült hat, wird der Kolbenproberhahn geschlossen. Das Chlorierungsprodukt ist zunächst gasförmig, kondensiert aber bei Raumtemperatur zu einer Flüssigkeit. Während der Kondensation nimmt das Volumen langsam ab. Zu dieser Zeit dreht man langsam den Kolbenproberstempel B bis das überschüssige Chlorvolumen konstant bleibt. Das überschüssige Chlor wird unter dem Abzug aus dem Kolbenprober gedrückt.

1.5.4.3 Versuchsergebnisse

Ausgangsvolumen des Alkens = 50 cm^3
Ausgangsvolumen des Chlors = 20 cm^3

Alken	Endvolumen des Alkens (cm^3)	Verbrauch des Alkens (cm^3)	Molverhältnis Alken : Chlor
Äthen	30,0	20,0	1 : 1,00
2-Methylpropen	16,0	34,0	1 : 0,58
1,3-Butadien	10,0	40,0	1 : 0,50

Tabelle 1.4

Arbeitet man in einem Alkenüberschuß, so erhält man nur mit Äthen ein gutes Ergebnis. Die anderen Alkene lösen sich wahrscheinlich in den flüssigen Additionsprodukten.

Ausgangsvolumen von Alken = 20 cm^3
Ausgangsvolumen von Chlor = 60 cm^3

Beispiel:

20 cm^3 Äthen addiert 22 cm^3 Chlor

Nach dem Avogadroschen Gesetz:

1 mol Äthen addiert $\frac{22}{20}$ mol Chlor

1 mol Äthen addiert 1,1 mol Chlor

Alken	Endvolumen von Chlor (cm^3)	Verbrauch des Chlors (cm^3)	Molverhältnis Alken : Chlor
Äthen	38,0	22,0	1 : 1,10
Äthen	37,0	23,0	1 : 1,15
1-Buten	37,0	23,0	1 : 1,15
1-Buten	35,5	23,5	1 : 1,17
2-Methylpropen	37,5	22,5	1 : 1,12
2-Methylpropen	39,0	21,0	1 : 1,05
1,3-Butadien	16,5	43,5	1 : 2,17
1,3-Butadien	16,0	44,0	1 : 2,20

Tabelle 1.5

Die Ergebnisse zeigen, daß bei einem Chlorüberschuß das Alken-Chlor-Molverhältnis fast ganzzahlig ist, d.h. auf diesem Weg kann die Anzahl der C=C-Doppelbindung pro Kohlenwasserstoffmolekül ermittelt werden.

1.6 Einsatz im Unterricht

Für diese Unterrichtssequenz braucht man gasförmige Alkane und Alkene. Die Firma Messer Griesheim bietet eine Reihe von Druckdosen an, die für diese Untersuchungen geeignet sind. Nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten sind die C_4-Kohlenwasserstoffe am günstigsten, da sie unter Druck flüssig sind. Eine 0,5-l-Druckdose mit Butan enthält ca. 50 g, was einem Volumen von ca. 22 dm^3 unter Raumbedingungen entspricht. Entfernt man die Etiketten von den Druckdosen, so können sie als unbekannte Gase an Schüler ausgegeben werden. Je zwei Schüler erhalten zwei Druckdosen, die mit für sie unbekannten Gasen - einem Alkan und einem Alken (oder Dien) - gefüllt sind. Mit diesen Gasen werden die angeführten Versuche durchgeführt, um Antworten auf folgende Fragen zu finden:

1. Wieviel C- und H-Atome enthält ein Molekül?
2. Wie sind die Atome angeordnet?

Die Dichten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die man nicht im Unterricht untersuchen kann, sollten Schülern mitgeteilt werden, damit sie Molmassen berechnen lernen. Alle Ergebnisse werden zusammengetragen und die Molmasse der Gase gegen ihre Dichten aufgetragen. Die Kurve (Abb. 1.2) ergibt notwendigerweise eine Gerade mit der Steigung 22,4 $dm^3\ mol^{-1}$. Aus Abb. 1.2 kann man auch die Vorstellung einer homologen Reihe entwickeln:

1. Jede Gruppe von Punkten auf der Geraden stellt Kohlenwasserstoffe dar, die die gleiche Anzahl von Kohlenwasserstoffatomen enthalten. Die Molmasse eines jeden Gases unterscheidet sich von seinem Nachbarn aber nur um 2 Masseeinheiten.
2. Das Gas mit der höchsten Molmasse in jeder Gruppe ist gesättigt und ist deshalb ein Alkan mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}.
3. Das nächste Gas in jeder Gruppe enthält eine C=C-Doppelbindung und ist deshalb ein Alken mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n} (1-Buten und 2-Buten liegen auf einem Punkt). Butadien erscheint als dritter Punkt.

Auch nach der Ausströmungsmethode erhält man genaue Werte für die Molmasse von Gasen. Bevor Messungen an seinen Gasen durchgeführt werden, sollte man das Verfahren mit Luft üben und prüfen, ob die Ausströmungszeiten konstant sind. Aus der Gl. 1.2 folgt:

$$\frac{V}{t} \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$$

$$t \sim V\sqrt{M} \qquad V \text{ bleibt konstant}$$

$$t = k\sqrt{M} \qquad k \text{ ist eine Konstante}$$

$$\log t = \log k + \tfrac{1}{2}\log M$$

Indem man log t gegen log M aufträgt, liegt die Steigung der Geraden dicht bei 0,5 (Abb. 1.4).

Die experimentell ermittelten Molmassen nach der Druckdosen- und Ausströmungsmethode können zusammengefaßt werden und bestätigen die Beziehung

$$\text{Molmasse} \sim \text{Dichte}$$

$$\text{Molmasse} = k \ \text{Dichte}$$

wobei die Proportionalitätskonstante das Molvolumen ist.
Mit der Druckdosenmethode erhält man die Gasdichten unter Raumbedingungen. Nach der Ausströmungsmethode werden Molmassen unter Raumbedingungen, von der Dichte unabhängig, ermittelt (Tabelle 1.6).

Raumbedingungen: Temperatur = 23,5 °C; Druck = 758 mm Hg

Gas	Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	Dichte ($g\ dm^{-3}$)
Äthen	27,80	1,22
Propen	42,67	1,73
Butan	59,85	2,40
1-Buten	57,85	2,31
2-Methylpropen	57,27	2,31
1,3-Butadien	55,18	2,23

Tabelle 1.6

Wird die Molmasse (y-Achse) gegen die Dichte aufgetragen, dann kann man aus der Kurve den k-Wert ermitteln. Z.B. Abb. 1.8 ergibt als Molvolumen unter Raumbedingungen 24,59 $dm^3\ mol^{-1}$. Dieser Wert hat für das Arbeiten mit Gasen eine große Bedeutung. Ein 100 cm^3 Kolbenprober enthält etwa 4 mol eines Gases.

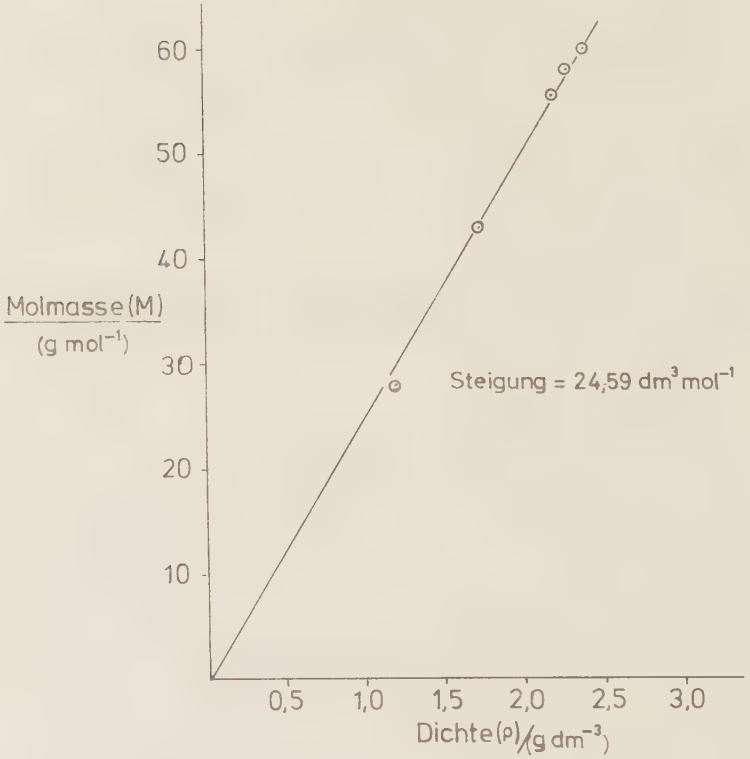


Abb. 1.8

Wenn die Molmassen der untersuchten Gase bekannt sind, und die Anzahl der C-Atome experimentell bestimmt wurden, kann man auch recht genau die Anzahl der H-Atome berechnen. So werden die Summenformeln gefunden.
Die Reaktion von Chlor mit Alkenen hat auch historisches Interesse. 1794 entdeckten holländische Chemiker, daß bei der Reaktion von Äthen und Chlor Öltröpfchen entstehen und gaben Äthen und anderen dem Äthen ähnlichen Verbindungen den Namen Olefin = Ölbildner. Durch die Untersuchung dieser Reaktion erhält man Auskunft über die Anzahl der C=C-Doppelbindungen in ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Mit dieser Information sind die Schüler in vieler Hinsicht in der gleichen Lage wie die Chemiker des 19. Jahrhunderts, die die Summenformel bestimmen konnten, aber keine Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome hatten. Im Unterricht wird man an dieser Stelle die Vorstellungen Kekulés vom Molekülaufbau - auf die wir hier nicht mehr eingehen - behandeln.

2 Die Sonderstellung der Kohlenstoffchemie

2.1 Groblernziele

1. Die Sonderstellung der Kohlenstoffchemie begründen.
2. Mit dem Begriff der Bindungsenergie arbeiten.
3. Energiediagramme zur Berechnung von ΔH-Werten benutzen.
4. Die Ursachen für die charakteristischen Eigenschaften der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die ein Heteroatom tragen, angeben.

2.2 Struktur des Kapitels

Energie der homolytischen Spaltung führt das Bildungsenergie-Konzept ein.

↓

Verbrennung homologer Alkohole - Jede kovalente Bindung liefert einen spezifischen Beitrag zur Gesamtenergie.

↓

Berechnung der C-H, C-C- und C=C-Bindungsenergie.

↓

Bindungsenergien im Zusammenhang mit der Betrachtung der kovalenten Radien, leeren Atomorbitale und freien Elektronenpaare erklären die Besonderheit der chemischen Eigenschaften von

1. gesättigten Kohlenwasserstoffe
2. ungesättigten Kohlenwasserstoffe
3. gesättigten Kohlenwasserstoffe, die ein Fremdatom enthälten.

2.3 Die Charakteristika der Kohlenstoffchemie

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, wie man im Unterricht an Hand von Modellen die Struktur gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe vergleichen und dabei einige Gesichtspunkte der C-C-Einzel- und -Doppelbindungen gewinnen kann. Gegenstand dieses Kapitels ist es, die Sonderstellung

der Kohlenstoffchemie, die sich auch im unterschiedlichen chemischen Verhalten zwischen der C-C-Einfach-, -Doppel- und der C-Halogen-Bindung widerspiegelt, darzustellen.
Zunächst die allgemeinen Charakteristika der Kohlenstoffchemie. Kohlenstoff kommt in mehr Verbindungen vor als irgendein anderes Element außer Wasserstoff; die meisten organischen Verbindungen bestehen aus Kohlenstoffketten (unterschiedlicher Länge) und Ringen; gewöhnlich enthalten organische Verbindungen neben Kohlenstoff auch Wasserstoff.
Diese Besonderheiten werden durch die speziellen Bindungsverhältnisse erklärt.

2.3.1 Das Bildungsenergie-Konzept

Kovalente Bindungen können heterolytisch oder homolytisch gespalten werden:

$$A{-}B \longrightarrow A^+ + B^- \qquad \text{heterolytische Spaltung}$$
$$A{-}B \longrightarrow A\bullet + B\bullet \qquad \text{homolytische Spaltung}$$

Heterolytische Spaltung erfolgt gewöhnlich dann, wenn ein Atom elektronegativer als das andere ist. Das elektronegativere Atom trägt dann beide Bildungselektronen (z.B. Kohlenstoff-Halogen-Bindung). Homolytische Spaltung erfolgt, wenn A und B etwa gleich stark elektronegativ sind. Nach der Spaltung trägt jedes Atom ein Bildungselektron.
Die Stärke einer kovalenten Bindung läßt sich durch ihre homolytische Spaltung messen. Der Vergleich von Verbrennungswärme der Glieder einer homologen Reihe legt den Gedanken nahe, daß jede kovalente Bildung in einem Molekül einen ganz bestimmten Energiebetrag enthält. Die Verbrennungswärmen der homologen Alkohole in Tabelle 2.1 können auch in einem Schulkalorimeter[1][2] gemessen werden.

Alkan	ΔH (kJ mol^{-1})	Alkohol	ΔH (kJ mol^{-1})
Methan	- 890	Methanol	- 726
Äthan	- 1560	Äthanol	- 1367
Propan	- 2220	1-Propanol	- 2017
n-Butan	- 2877	1-Butanol	- 2675
n-Pentan	- 3509	1-Pentanol	- 3323
n-Hexan	- 4195	1-Hexanol	- 3976

Tabelle 2.1 Verbrennungswärme für einige Alkane und Alkohole

Die Differenz zwischen benachbarten Gliedern der Reihe ist fast konstant und hat etwa den Wert 650 kJ mol^{-1}. Aus solchen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß eine Oxidation der CH_2-Gruppen in einer C-C-Kette einen bestimmten Energiebetrag zum Gesamtwert liefert. Es ist zu vermuten, daß die gesamte Energieänderung auf einzelne Bindungen verteilt werden kann. Bei Kohlenwasserstoffen wird dann z.B. eine bestimmte Energiemenge von der C-H-Bindung, eine andere von der C-C-Bindung geliefert.

2.3.1.1 Die Bildungsenergie der C-H-Bindung

Um Bildungsenergien berechnen zu können, müssen die Enthalpieänderungen für die Atomisierung der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff bekannt sein. Das soll Abb. 2.1 deutlich machen, die zeigt, wie die C-H-Bildungsenergie aus der Methanbildung berechnet wird. Dazu benötigt man die Atomisierungsenergien für Wasserstoff und Kohlenstoff.

$$C_{(f)} \longrightarrow C_{(g)} \quad ; \quad \Delta H = + 715 \text{ kJ } mol^{-1}$$

$$\tfrac{1}{2} H_{2(g)} \longrightarrow H_{(g)} \quad ; \quad \Delta H = + 218 \text{ kJ } mol^{-1}$$

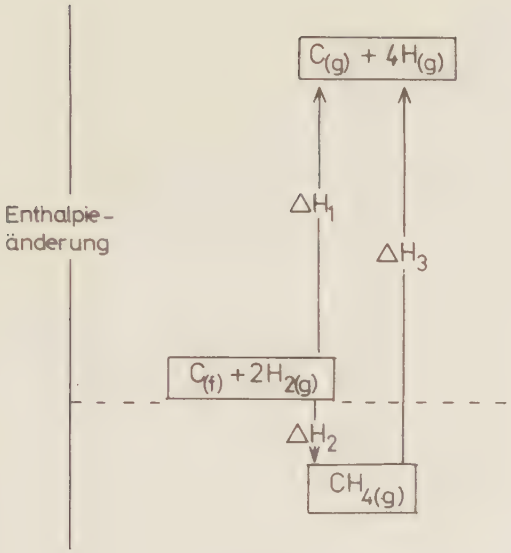


Abb. 2.1 Energiediagramm für die Auswertung der C-H-Bindungsenergie

Im Energiediagramm (Abb. 2.1) gibt ΔH_1 die Gesamtenthalpieänderung der Atomisierung von Kohlenstoff und Wasserstoff an. ΔH_2 stellt die Enthalpieänderung für die Bildung von Methan dar und ΔH_3 entspricht der Energie, die zum Aufbrechen der 4 C-H-Bindungen notwendig ist. Nach dem Hesschen Gesetz gilt:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_3 = 715 + 4(218) + 74{,}9$$

$$\Delta H_3 = 1661{,}9 \text{ kJ}$$

Die Berechnung zeigt, daß für die Atomisierung von 1 mol Methan eine Energie von etwa 1662 kJ notwenig ist. Da ein Methanmolekül 4 gleiche C-H-Bindungen enthält, beträgt die Energie für das Aufbrechen jeder C-H-Bindung $\frac{1662}{4}$ = 415,5 kJ mol^{-1}. Die Bindungsenergie kann so als durchschnittliche Energie definiert werden, die zum Aufbrechen von gleichartigen Bindungen in einem Mol der Verbindung erforderlich ist. Für die C-H-Bindung in Methan beträgt die Bindungsenergie + 415,5 kJ mol^{-1}, geschrieben als E(C-H) = 415,5 kJ mol^{-1} .

Die Bindungsenergiewerte hängen von den benachbarten Bindungen und Atomen im Molekül ab. Im Beispiel sind die Werte für E(C-H) in Äthan, Äthen und Äthin unterschiedlich, weil der Charakter der C-C-Bindung in jedem Molekül anders ist. Die Unterschiede der E(C-H)-Werte sind jedoch gering, so daß ein durchschnittlicher Wert angenommen werden darf. Zwei Annahmen können gemacht werden:

1. Bindungsenergiewerte lassen sich von einem Molekül auf ein anderes, das ähnlich aufgebaut ist, übertragen.
2. Bindungsenergiewerte lassen sich addieren.

Auf Grund dieser Annahme werden weitere Bindungsenergiewerte berechnet.

2.3.1.2 Bindungsenergie der C-C-Bindung

Das Energiediagramm (Abb. 2.2) für Äthan zeigt, daß die Summe der Enthalpieänderungen für die Atomisierung von Kohlenstoff und Wasserstoff + 2738 kJ beträgt, die Enthalpieänderung für die Bildung eines Mols Äthan - 84,6 kJ. Aus diesen beiden Werten wird die Enthalpieänderung für die Atomisierung von 1 mol Äthan zu + 2822,6 kJ mol^{-1} gefunden.

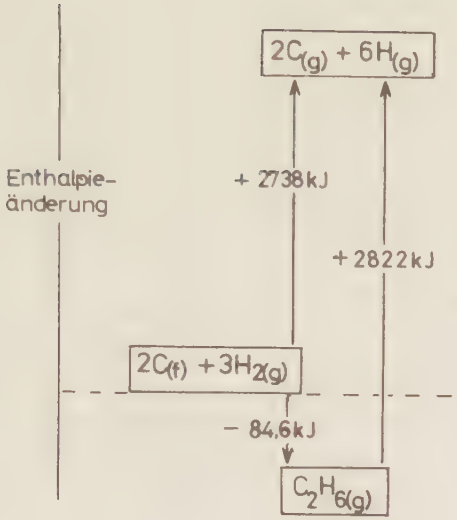


Abb. 2.2 Energiediagramm für die Auswertung der C-C-Bindungsenergie

Ein Äthanmolekül enthält eine C-C-Bindung und sechs C-H-Bindungen, daraus folgt:

$$E(C\text{-}C) + 6\,E(C\text{-}H) = +\,2822\ kJ$$

Unter der Annahme, daß man den Energiewert für die C-H-Bindung des Methanmoleküls auf die des Äthanmoleküls übertragen kann, folgt:

$$\begin{aligned} E(C\text{-}C) &= +\,2822 - 6\,E(C\text{-}H) \\ &= +\,2822 - 6\,(415{,}5) \\ &= +\,329\ kJ\ mol^{-1} \end{aligned}$$

2.3.1.3 Bildungsenergie der C=C-Doppelbindung

Die Bildungsenrgie für die C-C-Bindung im Äthen wird über

folgendes Energiediagramm berechnet:

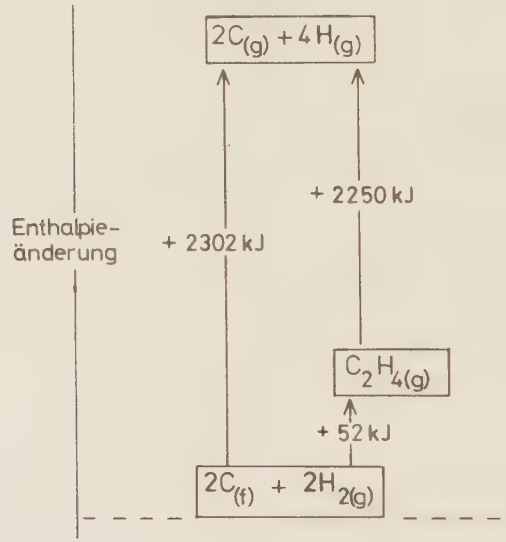


Abb. 2.3 Energiediagramm für die Auswertung der C=C-Bindungsenergie

$$2\,C_{(f)} \longrightarrow 2\,C_{(g)} \qquad ;\ \Delta H = +\,2(715)\ kJ$$

$$2\,H_{2(g)} \longrightarrow 4\,H_{(g)} \qquad ;\ \Delta H = +\,4(218)\ kJ$$

$$\text{Summe} = +\,2302\ kJ$$

$$2C_{(f)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{4(g)} \qquad ;\ \Delta H = +\,52\ kJ$$

$$C_2H_{4(g)} \longrightarrow 2C_{(g)} + 4H_{(g)} \qquad ;\ \Delta H = 2302 - 52 = +\,2250\ kJ$$

$$4E(C\text{-}H) + E(C{=}C) = +\,2250\ kJ$$

$$E(C\text{-}H) = +\,415{,}5\ kJ$$

$$E(C{=}C) = +\,2250 - 4(415{,}5)$$

$$E(C{=}C) = +\,588\ kJ\ mol^{-1}$$

2.3.1.4 Bindungsenergien von Kohlenstoff und Wasserstoff mit anderen Elementen

In Tabelle 2.2 sind einige durchschnittliche Bindungsenergien aufgeführt:

1. Kohlenstoff in Verbindung mit anderen Elementen (C-X),
2. Bindungen zwischen gleichen Elementen (X-X),
3. Wasserstoff in Verbindung mit anderen Elementen (H-X) und
4. einige Mehrfachbindungen.

C-X-Bindungsenergien (kJ mol^{-1})

H-C	415	C-B	364	C-C	348	C-N	293	C-O	344	C-F	485
		C-Al	256	C-Si	289	C-P	264	C-S	260	C-Cl	331
		C-Ga	234	C-Ge	256	C-As	222			C-Br	276
				C-Sn	218	C-Sb	210			C-J	248
				C-Pb	143	C-Bi	159				

X-X-Bindungsenergien (kJ mol^{-1})

H-H	435										
Li-Li	105	B-B	331	C-C	348	N-N	159	O-O	138	F-F	155
Na-Na	71			Si-Si	176	P-P	172	S-S	264	Cl-Cl	243
K-K	50			Ge-Ge	159	As-As	134	Se-Se	184	Br-Br	193
Rb-Rb	46			Sn-Sn	142	Sb-Sb	126	Te-Te	138	J-J	151
Cs-Cs	42					Bi-Bi	105				

H-X-Bildungsenergien (kJ mol^{-1})

H-H	435			H-C	415	H-N	390	H-O	465	H-F	565
				H-Si	293	H-P	318	H-S	339	H-Cl	431
				H-Ge	289	H-As	247	H-Se	276	H-Br	368
				H-Sn	251			H-Te	248	H-J	297

Mehrfachbindungen (kJ mol^{-1})

C=C	620	C≡C	810	C≡N	880	C=O	710	N≡N	948

Tabelle 2.2 Bindungsenergien nach dem Periodensystem (3)

Aus Tabelle 2.2 sind die Bindungsenergiewerte

1. der C-C-Bindung mit den Werten aus Kohlenstoffverbindungen mit anderen Elementen,
2. der C-H-Bindung mit den Werten aus Kohlenstoffverbindungen mit anderen Elementen,
3. der C-C-Bindung mit den Energiewerten zwischen ähnlichen Elementen,
4. der C-H-Bindung mit den Werten der Wasserstoffbindung mit anderen Elementen

zu vergleichen.

So können Schüler zu folgenden Schlüssen kommen:

1. Die C-C-Bindung ist die stärkste Einfachbindung zwischen gleichen Elementen (außer der im Wasserstoff-Molekül).
2. Die C-H-Bindung ist die stärkste Einfachbindung zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen (außer der C-F-Bindung).
3. Die C-H-Bindung ist eine der stärksten Bindungen, die Wasserstoff eingeht, sie wird nur noch übertroffen von H-O, H-F und H-Cl.
4. Die C-C-Bindung ist eine der stärksten Kohlenstoffbindung, sie wird nur übertroffen von C-H, C-B und C-F.

Diese vier Aussagen erklären im wesentlichen das Besondere der Chemie des Kohlenstoffs.

2.3.2 Bindungen und Atomorbitale

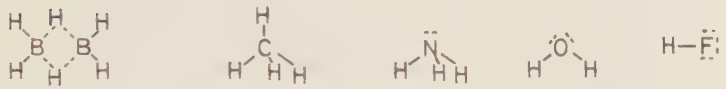
Kohlenstoff und Wasserstoff haben unter den Elementen die kleinsten kovalenten Radien, d.h. sie gehören zu den kleinsten Atomen.

H 0,037						
Li 0,123	Be 0,089	B 0,080	C 0,077	N 0,074	O 0,074	F 0,072
Na 0,157	Mg 0,136	Al 0,125	Si 0,117	P 0,110	S 0,104	Cl 0,099

Tabelle 2.3 Kovalenzradien (nm) der Elemente in den ersten drei Perioden

Wasserstoff hat als einziges Element (außer Helium) nur ein Atomorbital um Bindungen einzugehen und dem entsprechend die Kovalenz 1.

Kohlenstoff hat wie die anderen Elemente in der 2. Periode 4 Atomorbitale und Bindungen einzugehen, aber nur Kohlenstoff hat 4 Elektronen für die Einfachbesetzung dieser Orbitale. In stabilen neutralen Molekülen hat Kohlenwasserstoff stets 4 Kovalenzen und niemals ein freies Elektronenpaar oder leeres Orbital. So ist der Ausdruck "gesättigt" für Verbindungen, die 4-bindigen Kohlenstoff enthalten, verständlich.



Elektronenmangel - leere Orbitale	keine leeren Orbitale kein einsames Elektronpaar "inert"	Durch das einsame Elektronenpaar kann eine zuzätzliche Bindung erfolgen, d.h. eine Donatorbind- und oder Wasserstoffbrückenbindung.

neutral — — — — — — → Zunahme der Basizität / Abnahme der Acidität

Abb. 2.3 Bindung der Hydride der Elmente der 2. Periode

2.4 Gesättigte Kohlenwasserstoffe

1. C-C- und C-H-Bindungen gehören zu den stärksten Bindungen.
2. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zählen mit zu den kleinsten Atomen.
3. Wenn Kohlenstoff die Koordinationszahl 4 besitzt, gibt es keine einsamen Elektronenpaare und freie Orbitale.

So stellt die Kohlenwasserstoffkette ein schlechtes Ziel für den Angriff chemischer Agenzien dar. In erster Linie verhindert die Hülle der Wasserstoffatome an der Kohlenstoffkette den Angriff.

Das ist möglich, obgleich die Hülle klein ist. Sollten die angreifenden Agenzien die Wasserstoffbarriere durchdringen, haben sie kaum eine Chance für einen Angriff auf die C-C-Bindung. Es ist eine besondere Eigenschaft der Kohlenwasserstoffkette, daß sie gegen so starke Reagenzien wie H_2SO_4, NaOH und $KMnO_4$ (d.h. ionische Reagenzien) stabil sind.
Unter besonderen Umständen sind gesättigte Kohlenwasserstoffe jedoch ausgesprochen reaktiv!

Oxidation: Sie werden z.B. als Brennstoff benutzt, d.h. sie lassen sich bei der Temperatur einer Flamme oxidieren. Bevor die Oxidation erfolgt, muß das Molekül gecrackt werden. Die C-C-Kette wird durch die Temperatur der Flamme homolytisch in kleinere Teile - Alkylradikale - gespalten. Diese Radikale sind sehr reaktiv und werden durch Sauerstoffmoleküle, die selbst Biradikale sind, leicht oxidiert.

Substitution: Alkanmoleküle können ebenso von Halogenatomen (Cl. oder Br.) angegriffen werden. In diesem Fall sind die Halogenatome in der Lage, der C-C-Kette Wasserstoffatome zu entreißen und sich an ihre Stelle zu setzen, d.h. eine Substitution findet statt.

Diese Reaktion wird ausführlicher in Kapitel 3 behandelt.

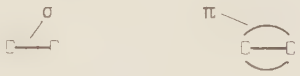
Die Stabilität, die Kohlenwasserstoffketten gegenüber elektrophilen Reagenzien zeigt, wird aufgehoben,
1. wenn die Kette eine C=C-Bindung enthält oder
2. wenn sich an der Kette andere Atome als Wasserstoff befinden.

Diese Alternativen werden nun diskutiert.

2.5 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Mit der Abnahme der Koordinationszahl von 4 nach 3 (oder 2) nimmt die Bereitschaft der Kohlenstoffkette für einen Angriff zu.

Während bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen die Reaktion (außer Crackreaktion) durch ein Wasserstoffatom eingeleitet wird, ist ein direkter Angriff der Agenzien auf die Kohlenstoffkette (Addition) nun das charakteristische Merkmal. Diese Reaktion wird durch den Aufbau der C-C-Bindung gefördert. Die zwei Elektroen, die die C-C-Einfachbindung bilden (σ-Bindung), liegen auf der Bindungsachse der 2 C-Atome; die 2. Bindung (π-Bindung) befindet sich zu beiden Seiten der σ-Bindung und ist freier zugänglich.



Ein Vergleich der Bildungsenergien der C-C-Einfach- (σ) und der C=C-Doppelbindung ($\sigma + \pi$)

$$E(C\text{-}C) = + 348 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$E(C\text{=}C) = + 620 \text{ kJ mol}^{-1}$$

zeigt, daß die π-Bindung wesentlich schwächer ist als die σ-Bindung. Die π-Bindung, die "Ausbuchtung" der nagativen Ladung, ist ein leichtes Ziel für elektrophile Reagenzien. Die Natur eines solchen Angriffs wird in Kapitel 4-7 untersucht.

2.6 Gesättigte Konlenwasserstoffe, die ein Fremdatom enthalten.

Die Einführung eines anderen Elements an die Kohlenwasserstoffkette führt zu einem Anstieg der Reaktivität. Betrachtet man z.B. eine Kette mit einem Chloratom, so ist die C-Cl-Bindung schwächer, länger und polarer als die C-H-Bindung. Das C-Atom bildet bei diesem Dipol das positive Ende, an dem ein nukleophiler Angriff erfolgen kann, d.h. ein Angriff eines Anions oder Moleküls mit freiem Elektronenpaar. Die relativ schwache C-Cl-Bindung fördert diesen Angriff, der bei Brom- und Jodverbindungen noch leichter erfolgt. Zwei alternative Reaktionsmechanismen können ablaufen, - entweder eine Eliminierung oder eine Substitution - oft tritt eine Konkurrenz zwischen beiden ein. Die Untersuchungen dieser Reaktion sind Grundlage der Kapitel 8 und 9.

3 Die Halogenierung der Alkane

3.1 Groblernziele

1. Die Halogenierung der Alkane als Radikalkettenreaktion darstellen.
2. Die experimentelle Begründung für den radikalischen Mechanismus angeben.

3.2 Struktur des Kapitels

Experiment

Demonstration der explosivartigen Umsetzung einer Methan-Chlormischung

→ Licht ist als Initiator für die Reaktion erforderlich - Chlormoleküle werden homolytisch gespalten.

Bromierung von Cyclohexan

↓

Chlorierung von Cyclohexan

→ Halogenwasserstoff ist ein Reaktionsprodukt, die Reaktion ist exotherm.

Chromatographische Analyse

→ Bei der Reaktion entstehen mehrere Reaktionsprodukte.

↓

Zu den experimentellen Ergebnissen wird ein passender Reaktionsmechanismus gesucht.

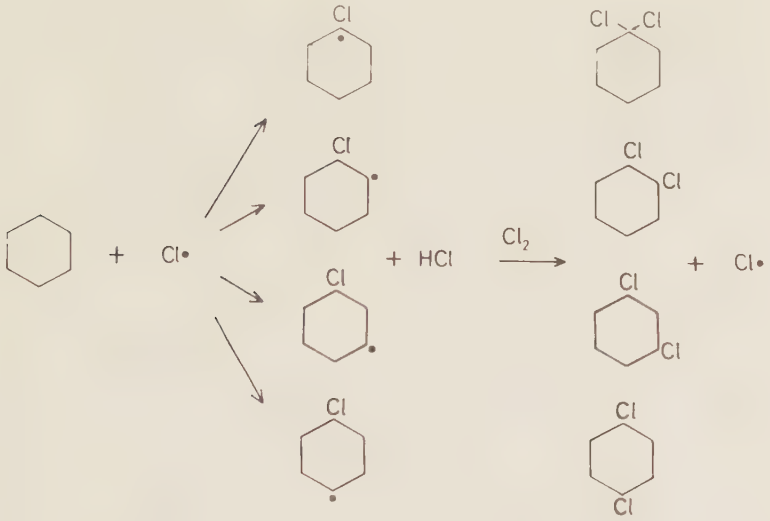
↓

Berechnung der ΔH-Werte aus Bindungsenergien.

↓

Anwendung der Theorie:
Reaktion verschiedener Halogene mit Alkenen.

(Berücksichtigt man die axialen und äquatorialen Stellungen am Cyclohexanring, so sind sieben Isomere Dichlorcyclohexan möglich).



Kettenabbruch:

z.B.

3.3 Halogenierung von Cyclohexan

3.3.1 Lernziele

Nach der Durchführung dieses Versuchs, sollten Schüler in der Lage sein,

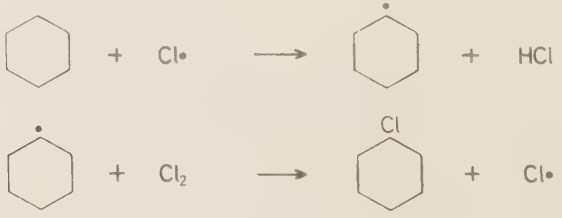
1. Experimente durchzuführen, die zeigen, daß Licht für den Bromierungsmechanismus notwendig ist und Bromwasserstoff als ein Produkt der Reaktion entsteht.
2. Cyclohexan zu chlorieren und gaschromatographisch nachweisen, daß mehrere Reaktionsprodukte entstehen.
3. zu zeigen, daß bei einem Ablauf der Reaktion über freie Radikale mehrere Reaktionsprodukte entstehen müssen.

3.3.2 Theorie zu den Versuchen

Die Chlorierung von alipathischen Kohlenwasserstoffen ist eine typische Radikalreaktion, denn sie kann photochemisch oder mit Initiatoren wie Benzoylperoxid in Gang gebracht werden.

Startreaktion: $Cl_2 \xrightarrow{h \cdot \nu} 2\ Cl\cdot$

Die Kettenfortpflanzung für die Chlorierung von Cyclohexan wird wie folgt formuliert:



Wenn die Konzentration von Monochlorcyclohexan steigt, wird dieses Molekül weiter substituiert. Da die Substitution nicht spezifisch ist, kann der Wasserstoff an den vier möglichen Stellungen des Ringes ersetzt werden, wobei sich vier Dichlorcyclohexane bilden.

3.3.3 Stand der Literatur

In den meisten modernen Chemieschulbüchern ist die Halogenierung von Alkanen als homolytische Substitution aufgeführt. In einem Chemiekurs aus Schottland[1] wird die explosionsartige Umsetzung von Methan und Chlor als Demonstrationsversuch vorgeschlagen. Das Gasgemisch wird in einem Reagenzglas durch Blitzlicht gezündet. Die Durchführung dieser Reaktion ist zu empfehlen, wenn Methan als Laborgas oder aus einer Stahlflasche vorhanden ist. Methan, das durch Erhitzen von Natriumacetat und Natronkalk hergestellt wird, reagiert - wie gefunden wurde - fast augenblicklich mit Chlor und ergibt ein Öl; die Gasmischung konnte durch Blitzlicht nicht gezündet werden.
In einem anderen Chemiekurs aus Schottland[2] wird die Chlorierung von Heptan als Schulversuch aufgeführt.
Bei Flohr[3] wird die Chlorierung von Methan und Hexan untersucht.
Glaser[4] beschreibt die Chlorierung von Methan und eine gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte.
In dieser Arbeit beschäftigen wir uns aus folgenden Gründen mit der Halogenierung von Cyclohexan:

1. Die Halogenierung läuft schnell ab und ist sicher durchzuführen. Bei Durchführung der Bromierung erkennt man schon nach 10 Minuten, bei der Chlorierung nach 30 Minuten, daß eine Substitution abläuft.
2. Nur vier Isomere des Dichlorcyclohexans können entstehen (axiale und äquatoriale Anordnungen im Cyclohexanring werden bei der Chromatographie nicht unterschieden) und ergeben ein relativ einfaches Chromatogramm.
3. Am Beispiel des Cyclohexans kann die Geometrie des Sechsrings und der im Experiment entstehenden Strukturisomeren besprochen werden.

3.3.4 Die Bromierung von Cyclohexan

3.3.4.1 Chemikalien

Cyclohexan
Brom

Geräte

2 Reagenzgläser mit Stopfen
Aluminiumfolie
Lampe oder Diaprojektor
Tropfpipette

3.3.4.2 Durchführung

Brom soll nur unter dem Abzug gehandhabt werden.
Ungefähr 2 Tropfen Brom werden zu ca. 10 cm^3 Cyclohexan getropft. Diese Lösung wird auf 2 Reagenzgläser aufgeteilt, die man mit Stopfen verschließt. Das eine Reagenzglas wird mit Aluminiumfolie umhüllt, damit die Lösung im Dunkeln verbleibt. Die beiden Reagenzgläser werden dann ungefähr 30 cm von der Lichtquelle entfernt aufgestellt.
Nach 5-10 Minuten schaltet man das Licht aus und vergleicht die Farbe der beiden Lösungen. Die Reagenzgläser werden entkorkt. Bromwasserstoff wird nachgewiesen, indem man entweder mit dem Mund über die Öffnung des Reagenzglases bläst (HBr-Nebel) oder einen Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung in die Nähe bringt (Ammoniumbromidrauch). Nur in dem belichteten Reagenzglas wird Bromwasserstoff nachgewiesen.

3.3.5 Die Chlorierung von Cyclohexan

3.3.5.1 Chemikalien

Cyclohexan

Chlor aus einer Gasentwicklungsapparatur

Geräte

Reagenzglas mit seitlichem Ansatz und durchgebohrtem Stopfen mit Winkelrohr

Lampe oder Diaprojektor

Gaschromatograph

Mikrodestillationsapparatur

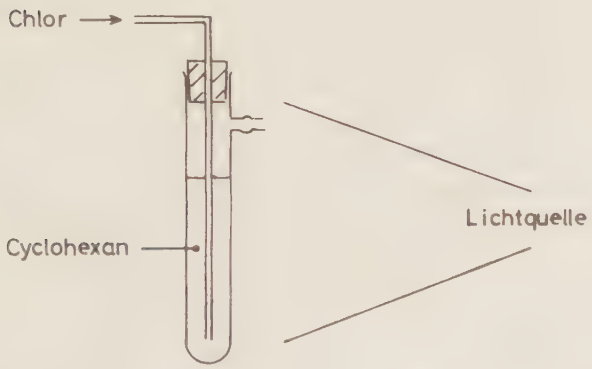


Abb. 3.1 Chlorierung von Cyclohexan

3.3.5.2 Durchführung

In einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatz perlt Chlor durch Cyclohexan (10 cm^3). Die Lösung wird belichtet. Durch die Reaktionswärme wird die Lösung nach einigen Minuten merklich

warm und Nebel kommen aus dem Ansatz des Reagenzglases. Nach 10 Minuten wird der Reaktionsmischung eine Probe entnommen und gaschromatographisch untersucht. Nach 30 Minuten unterbricht man den Chlorstrom und saugt ein paar Sekunden lang mit einer Vakuumpumpe Luft durch die Lösung, um das gelöste Chlor zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird wiederum gaschromatographisch untersucht und dann fraktioniert destilliert. Drei Fraktionen werden aufgefangen:

1. bei 80 °C; nicht reagiertes Cyclohexan.
2. bei 140 °C; Monochlorcyclohexan.
3. ein hochsiedender Rückstand - Dichlorcyclohexane.

3.3.3.3 Versuchsergebnisse

Die Analyse wurde mit einem Unikit Nr. 3 Gaschromatograph durchgeführt (Shandon Labortechnik GmbH).

Säule: Apiezon L auf Silocel
Temperatur: 185 °C
Trägergas: Stickstoff - 40 cm^3/min

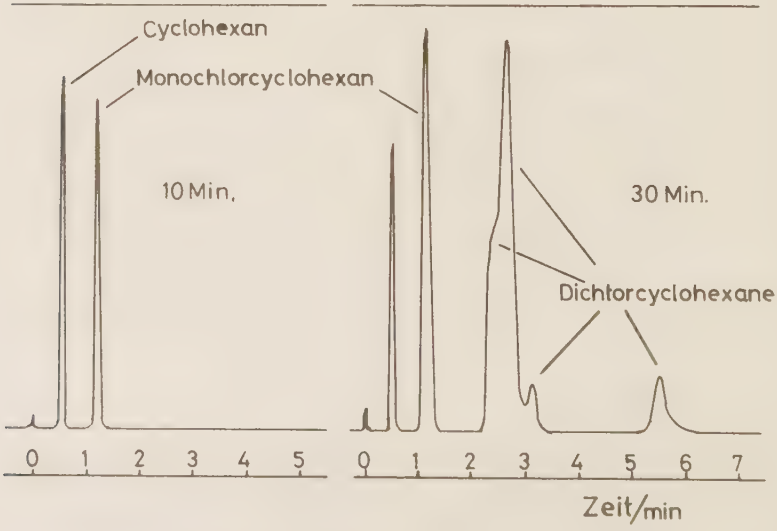


Abb. 3.2 Chromatogramme der Chlorierung von Cyclohexan nach 10 bzw. 30 Minuten

Ein Vergleich der Chromatogramme zwischen Ausgangsstoff und den Reaktionsprodukten nach 10 und 30 Minuten ermöglicht den Verlauf der Chlorierung zu verfolgen. Es kann gezeigt werden, daß Monochlorcyclohexan nach 10 Minuten entstanden ist, aber kein Dichlorcyclohexan. Nach 30 Minuten jedoch zeigen die Peaks Dichlorcyclohexan (zwischen den vier verschiedenen Isomeren kann nicht unterschieden werden).

7.. Einsatz im Unterricht

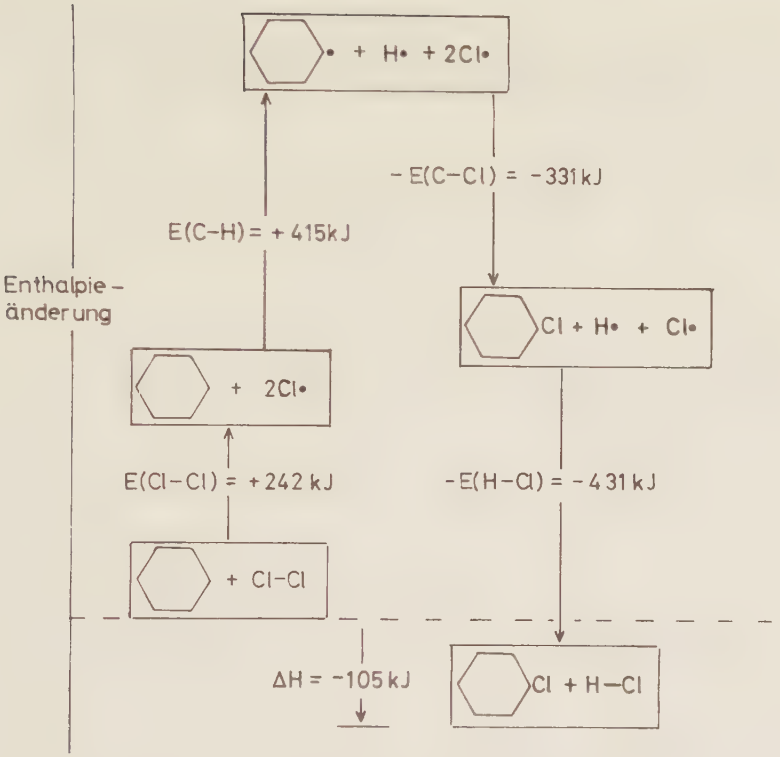
Die sonst so reaktionsträgen Alkane (Kap. 2) gehen mit Halogenradikalen eine schnelle Reaktion ein. In diesem Abschnitt soll der Reaktionsmechanismus experimentell untermauert werden.
Als einführendes Experiment ist die Demonstration der explosivartigen Umsetzung einer Methan-Chlor-Mischung geeignet. Das Gasgemisch wird in einem Reagenzglas in Abwesenheit von Licht hergestellt, das Glas verschlossen und eingeklammert. Sobald das Gas durch Blitzlicht gezündet wird, erfolgt die Explosion. Dieser Versuch zeigt deutlich, daß Licht die Reaktion initiiert. Das grüne Chlorgas ist in der Lage, Lichtenergie zu absorbieren, dabei werden die Chlormoleküle in Atome aufgespalten.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} 2\ Cl\cdot$$

Aus energetischen Betrachtungen (vgl. Kap. 2) läßt sich begründen, daß die C-C-Bindung nicht so leicht angreifbar ist, daß aber die Chloratome einer Kohlenstoffkette Wasserstoffatome entreißen können. Aus dem Vergleich der C-H- und H-Cl-Bindungsenergien ist zu erkennen, daß die Reaktion exotherm sein muß, was - da ΔS klein ist - als treibende Kraft der Reaktion angesehen werden kann.

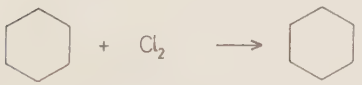
Nach diesen einführenden Überlegungen kommen wir zum Mechanismus der Halogenierung von Cyclohexan. Bromierung und Chlorierung von Cyclohexan können sowohl als Schüler- und als Lehrerexperiment eingesetzt werden. Bei der Durchführung dieser Versuche wird erkannt, daß Licht für die Reaktion erforderlich ist, daß HBr bzw. HCl entstanden, daß die Reaktionen exotherm ablaufen und daß mehrere Reaktionsprodukte entstehen. Ist ein Gaschromatograph vorhanden, kann der Fortschritt der Reaktion leicht verfolgt werden, indem man alle 5 Minuten die Reaktionsprodukte untersucht. Wenn kein Gaschromatograph zur Verfügung steht, kann man wenigstens die Gaschromatogramme mit einem Tageslichtschreiber vorführen oder man versucht eine Trennung der Reaktionsprodukte über eine fraktionierte Destillation. Auf der Grundlage dieser experimentellen Ergebnisse wird der Reaktionsmechanismus entwickelt (siehe 3.3.2). Im Unterricht sollten die Schüler Vorschläge machen, wie die verschiedenen Isomeren entstehen und die Namen dieser Isomere angeben.

Über Bildungsenergiewerte (Tabelle 2.2) und ein Energiediagramm (Abb. 3.3) kann die Enthalpieänderung für die Bildung von Monochlorcyclohexan berechnet werden.



Aufbrechen der Bindung ($kJ\ mol^{-1}$)	Bindungsbildung ($kJ\ mol^{-1}$)
E(C-H) = + 415 E(Cl-Cl) = + 242	- E(C-Cl) = - 331 - E(H-Cl) = - 431
Summe = + 657	Summe = - 762

$\Delta H = + 657 - 762 = - 105\ kJ\ mol^{-1}$



; $\Delta H = - 105\ kJ\ mol^{-1}$

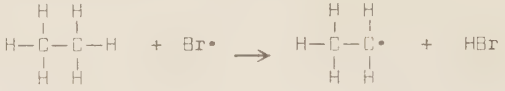
Abb. 3.3

Die Energiebetrachtungen lassen sich auf andere Halogenierungen anwenden. Wie wird z.B. Äthan bromiert?

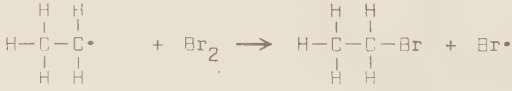
1. Startreaktion:
   Im ersten Schritt dissoziieren Brommoleküle zu Bromatomen unter Lichteinwirkung.

$$Br_2 \longrightarrow 2\ Br^{\bullet}$$

2. Kettenreaktion:
   Das Bromatom entreißt dem Äthanmolekül ein Wasserstoffatom unter Bildung eines Äthylradikals, gleichzeitig wird ein Bromwasserstoffmolekül gebildet.



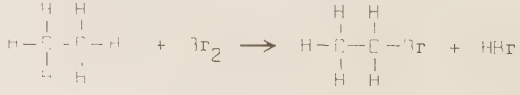
   Das Äthylradikal ist sehr reaktionsfähig und setzt sich sofort mit einem zweiten Brommolekül um. Es entsteht ein Bromäthanmolekül neben einem neuen Bromatom.



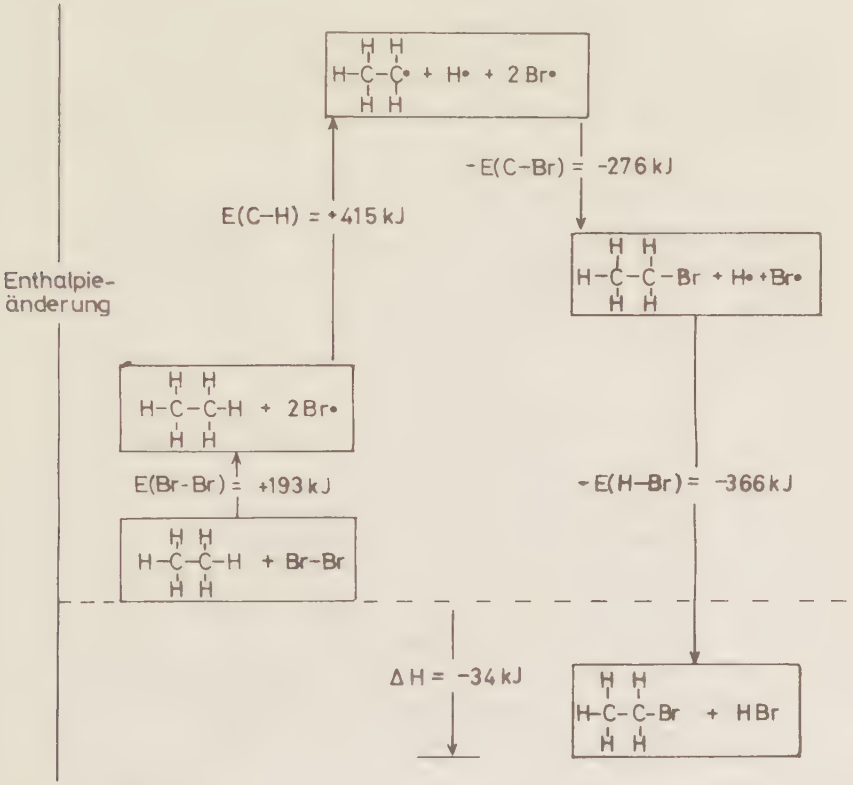
   Die Reaktion läuft auf diese Weise kettenartig weiter.

3. Kettenabbruch:
   Die Reaktionskette endet, wenn zwei Radikale miteinander reagieren.

   Daraus ergibt sich für die Gesamtreaktion



Aus den Bindungsenergien in Tabelle 2.2 läßt sich die Enthalpieänderung dieser Reaktion berechnen. Die Enthalpieänderung für jeden theoretischen Schritt wird in einem Energiediagramm (Abb. 3.4) dargestellt.



Aufbrechen der Bindung ($kJ\ mol^{-1}$)	Bindungsbildung ($kJ\ mol^{-1}$)
E(C-H) = + 415	- E(C-Br) = - 276
E(Br-Br) = + 193	- E(H-Br) = - 366
Summe = + 608	Summe = - 642

$\Delta H = + 608 - 642 = - 34\ kJ\ mol^{-1}$

$$C_2H_6 + Br_2 \longrightarrow C_2H_5Br + HBr \quad ; \quad \Delta H = - 34\ kJ\ mol^{-1}$$

Abb. 3.4

Als besondere Aufgabe mag die Frage besprochen werden, ob eine Reaktion zwischen Äthan und Fluor bzw. Jod möglich ist.

$$C_2H_6 + F_2 \longrightarrow C_2H_5F + HF$$

$$C_2H_6 + J_2 \longrightarrow C_2H_5J + HJ$$

Schüler können die ΔH-Werte für diese Reaktionen aus Bindungsenergiewerten leicht berechnen. Z.B. gilt für die Reaktion von Äthan und Fluor:

Aufbrechung der Bindung ($kJ\ mol^{-1}$)	Bindungsbildung ($kJ\ mol^{-1}$)
E(C-H) = + 415 E(F-F) = + 155	- E(C-F) = - 485 - E(H-F) = - 565
Summe = + 570	Summe = - 1050

$$\Delta H = + 570 - 1050 = - 480\ kJ\ mol^{-1}$$

$$C_2H_6 + F_2 \longrightarrow C_2H_5F + HF \quad ; \quad \Delta H = - 480\ kJ\ mol^{-1}$$

Entsprechend erhält man für die Reaktion von Äthan und Jod:

Aufbrechung der Bindung ($kJ\ mol^{-1}$)	Bindungsbildung ($kJ\ mol^{-1}$)
E(C-H) = + 415 E(J-J) = + 151	- E(C-J) = - 248 - E(H-J) = - 297
Summe = + 566	Summe = - 545

$$\Delta H = + 566 - 545 = + 21\ kJ\ mol^{-1}$$

Aus dem berechneten ΔH-Wert für die Äthan-Fluor-Reaktion wird deutlich, daß dieses Gasgemisch sehr reaktiv ist, und daß eine Umsetzung von Äthan mit Jod nicht ablaufen kann. Experimente bestätigen, daß die Reaktion mit Fluor explosionsartiv abläuft, während beim Jod die umgekehrte Reaktion stattfindet [5]:

$$C_2H_5J + HJ \longrightarrow C_2H_6 + J_2 \quad ; \quad \Delta H = - 21\ kJ\ mol^{-1}$$

Diese Betrachtung kann man noch verfeinern, um Einsicht in die Enthalpieänderung der einzelnen Reaktionsschritte zu gewinnen.

Die Bildungsenergie für die Bildungsabbrechung im ersten Schritt der Reaktionskette

$$R{-}H + X\bullet \rightarrow R\bullet\bullet H\bullet\bullet X \rightarrow R\bullet + HX \; ; \; \Delta H_1$$

werden errechnet.

Halogen	+ E(C-H)	- E(H-X)	= ΔH_1
F	+ 415	- 565	= - 150
Cl	+ 415	- 431	= - 16
Br	+ 415	- 368	= + 47
J	+ 415	- 297	= + 118

Die Fluor-Reaktion ist danach wegen der festen H-F-Bindung stark exotherm. Umgekehrt ist die Jod-Reaktion endotherm.

Für den zweiten Schritt der Reaktionskette kommt entsprechend heraus:

$$R\bullet + X{-}X \rightarrow R\bullet\bullet X\bullet\bullet X \rightarrow R{-}X + X\bullet \; ; \; \Delta H_2$$

Halogen	+ E(X-X)	- E(C-X)	= ΔH_2
F	+ 155	- 485	= - 330
Cl	+ 243	- 331	= - 88
Br	+ 193	- 276	= - 83
J	+ 155	- 248	= - 97

Dieser Reaktionsschritt ist wegen der besonders schwachen F-F-Bindung und der festen C-F-Bindung wiederum stark exotherm.
Bei der Bromierung wird der erste endotherme Schritt durch den zweiten exothermen Schritt überkompensiert. Das gilt aber nicht entsprechend für die Jodierung.
Die Zusammenfassung der ΔH_1- und ΔH_2-Werte liefert die Enthalpieänderung für die Gesamthalogenierung.

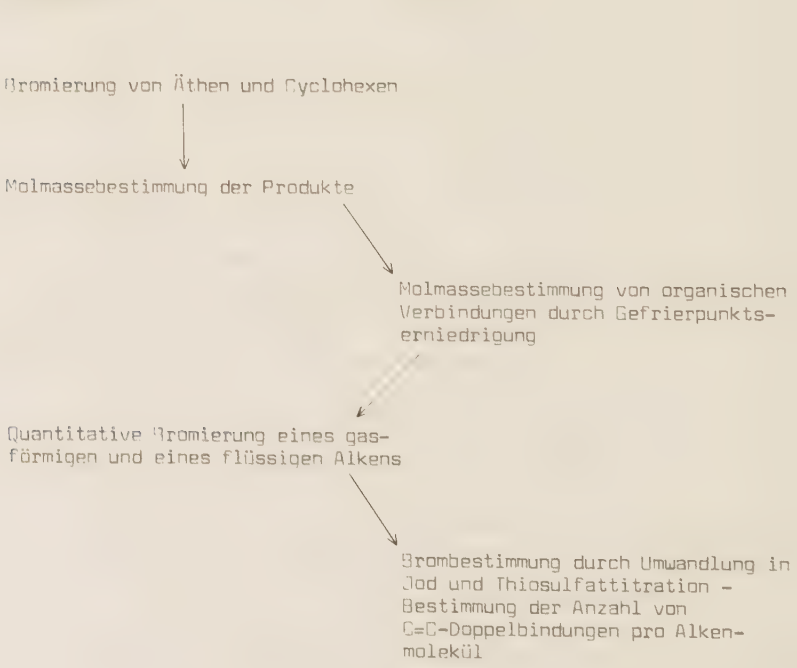
Halogen	ΔH_1	+ ΔH_2	= ΔH
F	- 150	- 330	= - 480
Cl	- 16	- 88	= - 104
Br	+ 47	- 83	= - 36
J	+ 118	- 97	= + 21

4 Bromierung von Alkenen - Molmassenbestimmung der Produkte und Stöchiometrie der Reaktion

4.1 Problemziele

1. 1,2-Dibromalkane aus gasförmigen und flüssigen Alkenen herstellen.
2. Zeigen, daß die Reaktion zwischen Brom und einem Alken eine Additionsreaktion ist.
3. Ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Anzahl von C=C-Doppelbindungen in Alkenen durchführen und auswerten.

4.2 Struktur des Kapitels



4.3 Bromierung von Äthen und Cyclohexen

4.3.1 Feinlernziele

Nach der Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein, die Bromierung von gasförmigen und flüssigen Alkenen durchzuführen.

4.3.2 Stand der Literatur

In der Literatur werden für die Bromierung von Alkenen in der Schule Äthen[1], Propen[2] und Cyclohexen[3][4] vorgeschlagen. In diesem Abschnitt wird die Herstellung von 1,2-Dibromäthan[1] und 1,2-Dibromcyclohexan in kleineren Mengen[4] wiedergegeben.

4.3.3 Bromierung von Äthen

4.3.3.1 Chemikalien

Brom
Äthen
Calciumhydroxid
Calciumchlorid

Geräte

2 Gaswaschflaschen
U-Rohr
Scheidertrichter
Halbmikro-Destillationsapparatur

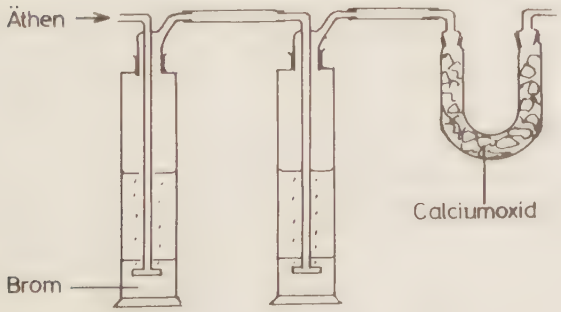


Abb. 4.1

.3.2 Durchführung

Die Apparatur wird nach Abb. 4.1 aufgebaut. Unter dem Abzug pipettiert man 5 cm^3 Brom in jede Waschflasche und überschichtet es mit 25 cm^3 Wasser, damit Brom nicht verdampft. Die beiden Flaschen werden miteinander verbunden, man leitet dann einen gleichmäßigen Gasstrom des Alkens durch die Anlage. Die beiden Flaschen sollen bewegt werden, damit das Gas mit dem flüssigen Brom besser reagiert. Die Reaktion verläuft exotherm.

Nach 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Die farblosen Lösungen aus beiden Waschflaschen werden in einen Scheidertrichter gegeben und die ölige Phase von der wäßrigen getrennt. Das Rohprodukt wird zunächst mit Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet, bis die Flüssigkeit klar ist (ca. 15 Minuten). Die Flüssigkeit wird in einen Kolben abdekantiert und mit kleiner Flamme destilliert. Die Fraktion, die bei 130-133 °C übergeht, wird in einem vorher gewogenen Kolben aufgefangen.

Ausbeute: 13,4 g 1,2-Dibromäthan (36 %)

Das 1,2-Dibromäthan wird für spätere Versuche in einer Ampulle aufbewahrt.

.4 Bromierung von Cyclohexen

.4.1 Chemikalien

5 cm^3 Cyclohexen
2,5 cm^3 Brom
20 cm^3 Tetrachlormethan
Eis und Kochsalz

Geräte

100 cm^3 2-Halskolben
Thermometer
Halbmikro-Destillationsapparatur
Magnetrührer und Magnet
Tropftrichter mit Druckausgleich
Eisbad
Ölbad
Vakuumdestillationsapparatur

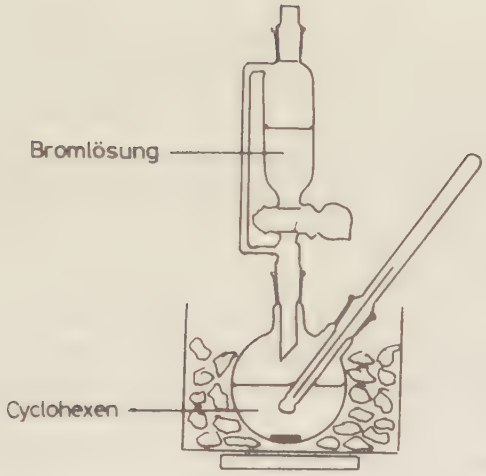


Abb. 4.2

4.3.4.2 Durchführung

Die Lösung aus 5 cm^3 Cyclohexen (0,05 mol) in 10 cm^3 Tetrachlormethan wird in einem 2-Halskolben durch eine Kochsalz-Eismischung auf -5 °C abgekühlt. Die Cyclohexenlösung wird unter ständigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung aus 2,5 cm^3 Brom (0,045 mol) in 10 cm^3 Tetrachlormethan versetzt. Die Tropfenzahl muß so reguliert werden, daß die Temperatur unter -1 °C bleibt, andernfalls kann eine Substitution eintreten.
Nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Tetrachlormethan und nicht reagiertes Cyclohexen werden auf dem Wasserbad abdestilliert. Das 1,2-Dibromcyclohexan wird durch Vakuumdestillation gewonnen.

Siedepunkte: 127 °C bei 45 mm Hg
106 °C bei 21 mm Hg

Ausbeute: 10,0 g 1,2-Dibromcyclohexan (92 %)

4.4 Molmassenbestimmung von 1,2-Dibromäthan und 1,2-Dibromcyclohexan

4.4.1 Feinlernziele

Nach der Durchführung dieses Versuchs sollen Schüler in der Lage sein, die Molmasse eines Halogenalkans durch die Gefrierpunktserniedrigungsmethode zu bestimmen.

4.4.2 Theorie

Die Erscheinung, daß der Gefrierpunkt einer Substanz durch einen gelösten Stoff erniedrigt wird, wurde von Raoult quantitativ untersucht. Es wurde gefunden, daß

1. die Gefrierpunktserniedrigung (Δt) in verdünnten Lösungen der Konzentration proportional ist.
2. Für eine große Anzahl von Stoffen die Erniedrigung konstant ist, wenn 1000 g Lösungsmittel 1 mol (M g) des Stoffes enthält.

Hieraus läßt sich folgende Beziehung ableiten:

$$\Delta t = \frac{K}{M} \cdot c$$

wobei K die molale Gefrierpunktserniedrigungskonstante ist und c die Konzentration (g des gelösten Stoffs in 1000 g Lösungsmittel).

4.4.3 Stand der Literatur

Molmassenbestimmungen über die Gefrierpunktserniedrigung sind in Schulbüchern oft beschrieben worden, sie werden in der Praxis aber kaum angewendet. Führt man das Verfahren mit einem Beckmann-Thermometer durch, wird es teuer und seine Durchführung verlangt großes experimentelles Geschick.
Zur Bestimmung der Molmasse fester organischer Verbindungen bietet sich die Kampfermethode nach Rast[5] an; für leicht verdampfbare Stoffe, mit denen wir in diesem Kapitel umgehen, ist das Verfahren jedoch nicht geeignet.
Es ist vorgeschlagen worden, für die Molmassenbestimmung Cyclohexan (molale Gefrierpunktserniedrigung = 20,2°) als

Lösungsmittel zu verwenden[6]. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Cyclohexan (Schmp. 6,6°C) und des noch niedrigeren Schmelzpunktes der Lösungen, muß man dabei mit einem Eisbad arbeiten, und das kompliziert das Verfahren.
Für die Molmassenbestimmung von Halogenalkanen hat man Phenol als Lösungsmittel (Schmp. 41,0°C) verwendet. Trotz der einfachen Ausführung wurden auf diesem Wege gute Ergebnisse erzielt[7]. Gegen die Verwendung von Phenol in Schülerexperimenten spricht jedoch seine ätzende Wirkung auf die Haut. Auf der Suche nach einem ungefährlichen Lösungsmittel für Molmassenbestimmungen nach obigem Verfahren kamen wir schließlich auf Benzophenon.

4.4.4

Chemikalien	Geräte
Benzophenon	Thermometer mit 1/10-Grad-Einteilung
1,2-Dibromäthan	Schnappdeckelgläschen
1,2-Dibromcyclohexan	100 cm^3 Beckerglas
	Tropfpipette
	Becher als Wasserbad
	Uhr
	Watte

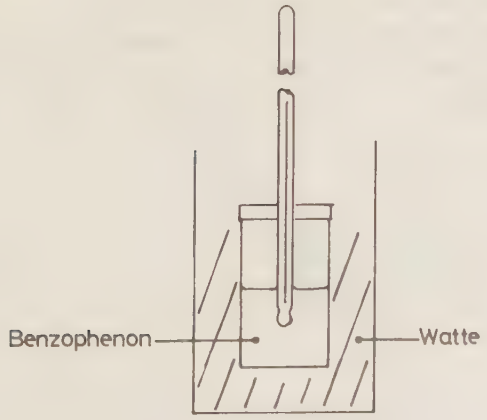


Abb. 4.3

4.4.5 Durchführung

Um den Unterkühlungseffekt zu verhindern, wird das Schnappdeckelgläschen innen mit einem Glasstab aufgerauht. Die rauhen Oberflächen sind Keime für die Kristallisation der Flüssigkeit.
Genau 5 g Benzophenon werden in das Schnappdeckelgläschen eingewogen und mit Deckel, der das Thermometer trägt, verschlossen (Abb. 4.3). Man erwärmt das Gläschen in einem Wasserbad auf 60 - 70°C bis die Kristalle geschmolzen sind. Dann wird das Gläschen mit Watte isoliert und in ein 100 cm^3 Becherglas gestellt. Man rührt die Lösung während des gesamten Versuchs durch Hin- und Herbewegen des Thermometers. Sobald die Temperatur auf 50°C gefallen ist, beginnt man mit der Zeitmessung. Die Temperatur wird alle 30 Sekunden abgelesen.
Nach einer kleinen Unterkühlung steigt die Temperatur schnell und bleibt etwa eine Minute bei dem Gefrierpunkt von Benzophenon konstant. Die Abkühlungskurve wird graphisch dargestellt.

Eine bekannte Menge des untersuchten Stoffes
für 1,2-Dibromäthan zwischen 100 und 400 mg
für 1,2-Dibromcyclohexan zwischen 300 und 500 mg
werden dem Benzophenon zugeführt und wie oben die Abkühlungskurven ermittelt.

4.4.6 Versuchsergebnisse

In jedem Versuch wurde 5,000 g Benzophenon benuzt.
Gefrierpunkt des Benzophenons = 47,85 °C
Kryoskopische Konstante = 9,8 °C

Masse 1,2-Dibromäthan (g)	0,109	0,216	0,305	0,400
Gefrierpunktserniedrigung (°C)	1,25	2,30	3,05	3,85
Konzentration (g/1000 g Benzophenon)	21,8	43,2	61,0	80,0
Graphische Darstellung	A	B	C	D
Molmasse (g mol^{-1}):				
- berechnet	170,9	184,1	196,0	203,6
- graphisch (Abb. 4.8)	197			
- Literaturwert	187,9			

Tabelle 4.1

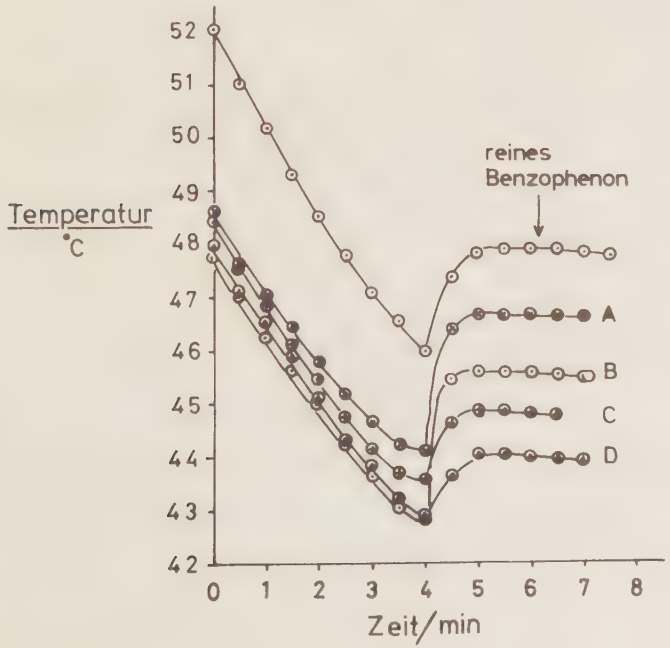


Abb. 4.5

Masse 1,2-Dibromcyclohexan (g)	0,308	0,406	0,500
Gefrierpunktserniedrigung (°C)	2,40	3,15	3,90
Konzentration (g/1000 g Benzophenon)	61,6	81,2	100,0
Graphische Darstellung	E	F	G
Molmasse (g mol^{-1}):			
- berechnet	251,5	252,6	251,5
- graphisch (Abb. 4.8)	249		
- Literaturwert	242,0		

Tabelle 4.2

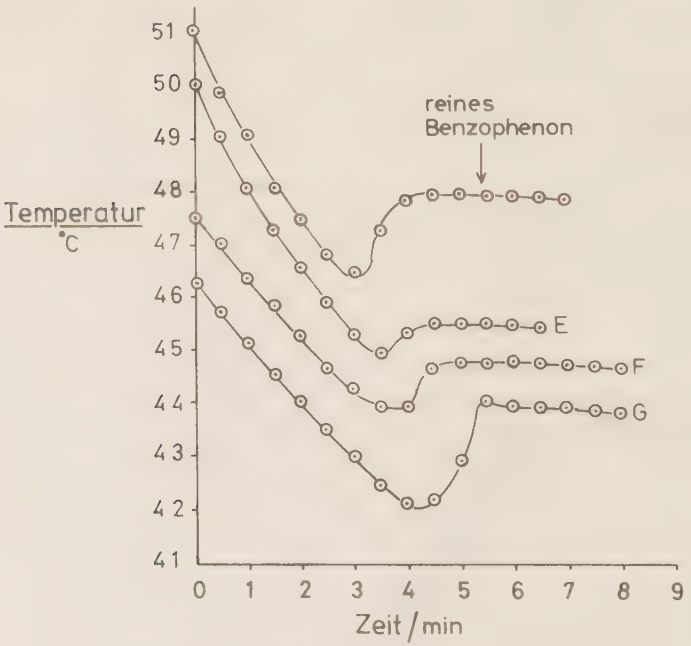


Abb. 4.6

Ergebnisse von Versuch 3.2.3.5

Masse 1-Brom-2-chloräthan (g)	0,105	0,200	0,319	0,402
Gefrierpunktserniedrigung (°C)	1,60	2,70	4,20	5,05
Konzentration (g/1000 g Bezophenon)	20,8	40,0	63,8	80,4
Graphische Darstellung	H	J	K	L
Molmasse (g mol^{-1}):				
- berechnet	127,4	145,2	148,9	156,0
- graphisch (Abb. 4.8)	152			
- Literaturwert	143,4			

Tabelle 4.3

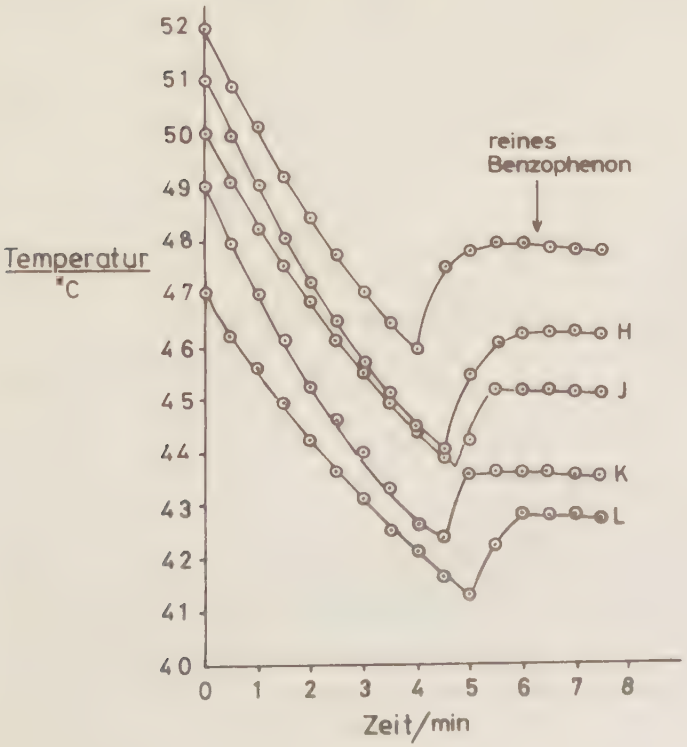


Abb. 4.7

4.4.7 Versuchsauswertung

Aus der experimentellen Ergebnisse können Schüler die Molmassen der Stoffe direkt berechnen. Zum Beispiel:

Eine Lösung aus 0,308 g 1,2-Dibromcyclhexan in 5 g Benzophenon ergab eine Gefrierpunktserniedrigung von 2,40 °C. Aus Gleichung 4.1 folgt:

$$M = \frac{9,8 \cdot 0,304 \cdot 1000}{2,40 \cdot 5} \text{ g mol}^{-1}$$

$$M = 251,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Im Unterricht sollten die Meßergebnisse aller Arbeitsgruppen, die die gleiche Substanz untersucht haben, in eine Tabelle eintragen werden. Die Gefrierpunktserniedrigung ist der Konzentration (der Masse des gelösten Stoffes pro 1000 g Lösungsmittel) proportional.

$$\Delta t = \text{Konstante} \cdot \text{Konzentration}$$

vgl. Gleichung 4.1

$$\Delta t = \frac{9,8}{M} \cdot \frac{1000m}{5}$$

$$\frac{1000m}{5} = \frac{M}{9,8} \cdot \Delta t$$

Jetzt wird die Konzentration (y-Achse) gegen Δt aufgetragen. Aus der Gerade kann man die Molmasse direkt ablesen, weil die Konzentration für $t = 9,8°$ der Molmasse des gelösten Stoffes in 1000 g Benzophenon entspricht (Abb. 4.8).

4.4.8 Einsatz im Unterricht

Bromierungen von Äthen und Cyclohexen lassen sich einfach durchführen, dabei werden einige grundlegende Reinigungsverfahren eingeübt: Die beiden Produkte werden nach unterschiedlichen Verfahren destilliert, 1,2-Dibromäthan bei Normaldruck, 1,2-Dibromcyclohexan im Wasserstrahlvakuum. Im Schülergruppenunterricht würde man von allen Gruppen die bromierten Produkte sammeln und gemeinsam destillieren. Ein Vergleich

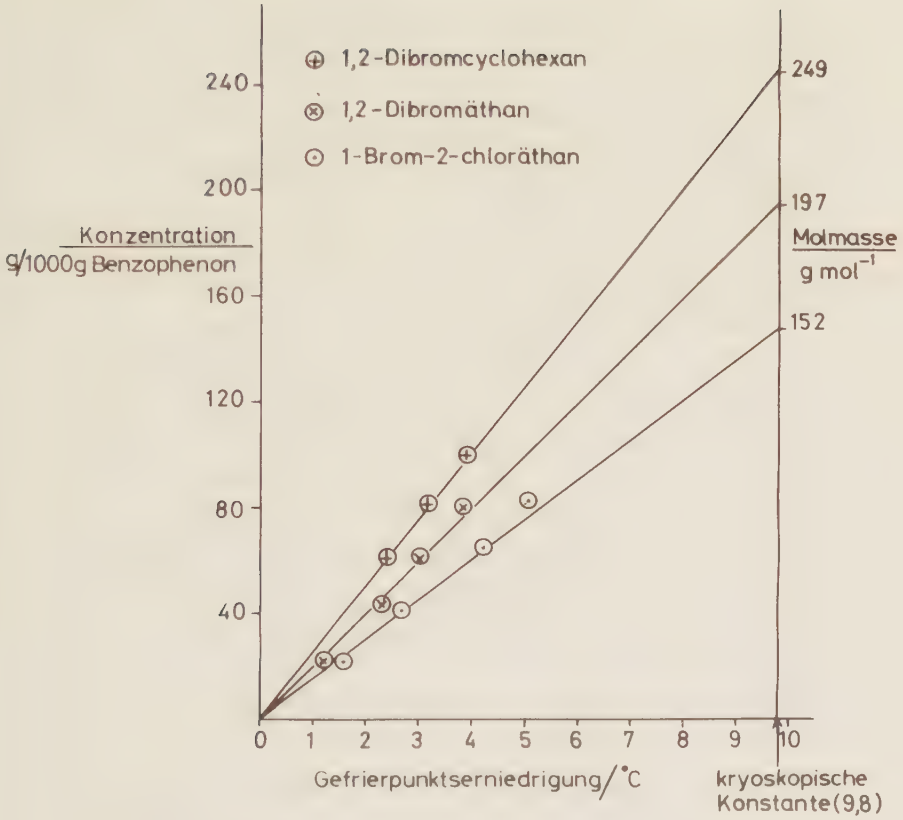


Abb. 4.8

der Molmassen von Ausgangsstoff und Endprodukt zeigt, daß es sich bei der Reaktion tatsächlich um eine Addition gehandelt hat. Wenn die beschriebene graphische Methode zur Auswertung herausgezogen werden soll, müssen 0,1 bis 0,4 g 1,2-Dibromäthan bzw. 0,3 bis 0,5 g 1,2-Dibromcyclohexan auf 5 g Benzophenon eingewogen werden. Die Molmassendifferenz zwischen Ausgangsstoff und Endprodukt liegt bei 150 - 170 g mol^{-1}, d.h. sie entspricht etwa der Molmasse von Brom (Br_2).

4.5 Die Stöchiometrie der Bromierung von Alkenen

4.5.1 Feinlernziele

Nach der Durchführung dieses Versuchs sollen Schüler in der Lage sein,

1. Brom durch ein Titrationsverfahren zu ermitteln und
2. bei einer Reaktion von Brom mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff das Molzahlverhältnis zu bestimmen.

4.5.2 Theorie zu dem Versuch

Dieser Versuch läßt eine Aussage über die Stöchiometrie der Reaktion von Brom mit Alkenen zu. Je nach Vorgabe kann der Versuch unterschiedlich ausgewertet werden.

1. Vorgabe: Die Anzahl der Doppelbindungen pro Alkenmolekül ist bekannt.

   Ergebnis: Molzahlenverhältnis zwischen Brom und dem Alken.

Der Versuch ist ein Beispiel einer Rücktitration und läuft über folgende vier Stufen:

1. Aus einer Bromat-Bromidlösung entsteht eine bekannte Menge Brom (3,0 mmol Br_2)
2. Brom reagiert mit einer vorgegebenen Menge Alken.
3. Das überschüssige Brom setzt eine äquivalente Menge Jod frei.
4. Jod wird gegen eine eingestellte Thiosulfatlösung titriert.

In Abb. 4.9 sind die Redoxvorgänge der Stufen 1, 3 und 4 schematisch dargestellt. Mit Hilfe dieser Abbildung soll der Schüler die stöchiometrischen Mengen für jeden Reaktionsschritt berechnen.

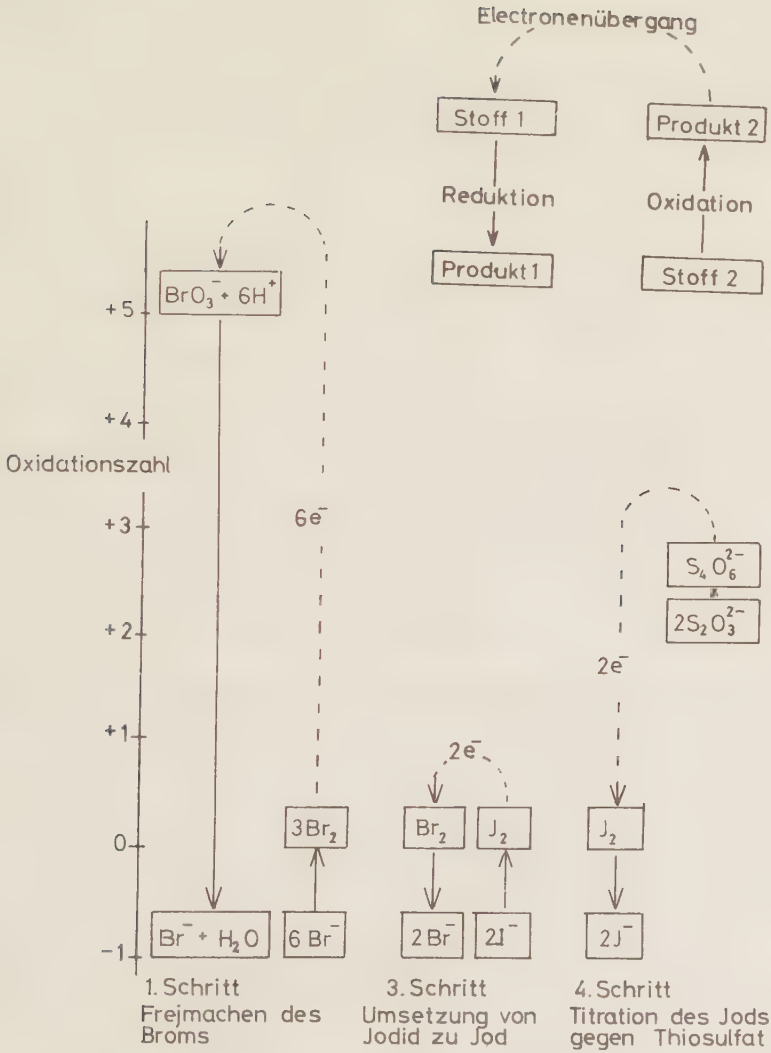

Electronenübergang
Stoff 1
Produkt 2
Reduktion
Oxidation
Produkt 1
Stoff 2
+5
+4
Oxidationszahl
+3
+2
+1
0
-1
$BrO_3^- + 6H^+$
$Br^- + H_2O$
$3Br_2$
$6Br^-$
6e⁻
2e⁻
Br_2
J_2
$2Br^-$
$2J^-$
$S_4O_6^{2-}$
$2S_2O_3^{2-}$
1. Schritt
Freimachen des Broms
3. Schritt
Umsetzung von Jodid zu Jod
4. Schritt
Titration des Jods gegen Thiosulfat

Abb. 4.9

1. Freisetzen des Broms

In saurer Lösung oxidieren Bromationen Bromidionen zu freiem Brom:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Br^- + 3H_2O$$

$$6Br^- \longrightarrow 3Br_2 + 6e^-$$

$$BrO_3^- + 6H^+ + 5Br^- \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

$$1\ \text{mol}\ BrO_3^- \triangleq 3\ \text{mol}\ Br_2$$

$$1000\ \text{cm}^3\ 1\ \text{M}\ BrO_3^- \triangleq 3\ \text{mol}\ Br_2$$

$$1\ \text{cm}^3\ 1\ \text{M}\ BrO_3^- \triangleq 3\ \text{mmol}\ Br_2$$

$$10\ \text{cm}^3\ 0{,}1\ \text{M}\ BrO_3^- \triangleq 3\ \text{mmol}\ Br_2$$

In saurer Lösung setzen 10 cm^3 0,1 M Bromatlösung genau 3,0 mmol Br_2 frei.

2. Eine bestimmte Menge des Alkens reagiert mit der Bromlösung. Etwas Brom bleibt übrig.

3. Der Bromüberschuß oxidiert Jodidionen und Jod entsteht:

$$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$$

$$2J^- \longrightarrow J_2 + 2e^-$$

$$Br_2 + 2J^- \longrightarrow J_2 + 2Br^-$$

Nun befindet sich eine äquivalente Menge Jod in der Lösung.

4. Das Jod wird gegen Thiosulfat titriert:

$$J_2 + 2e^- \longrightarrow 2J^-$$

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-$$

$$2\ \text{mol}\ S_2O_3^{2-} \triangleq 1\ \text{mol}\ J_2 \triangleq 1\ \text{mol}\ Br_2$$

$$2000\ \text{cm}^3\ 1\ \text{M}\ S_2O_3^{2-} \triangleq 1\ \text{mol}\ J_2 \triangleq 1\ \text{mol}\ Br_2$$

$$2\ \text{cm}^3\ 1\ \text{M}\ S_2O_3^{2-} \triangleq 1\ \text{mmol}\ Br_2$$

$$20\ \text{cm}^3\ 0{,}1\ \text{M}\ S_2O_3^{2-} \triangleq 1\ \text{mmol}\ Br_2$$

Diese Brom-Thiosulfatbeziehung kann graphisch dargestellt werden. Aus der Kurve ist der Bromüberschuß abzulesen.

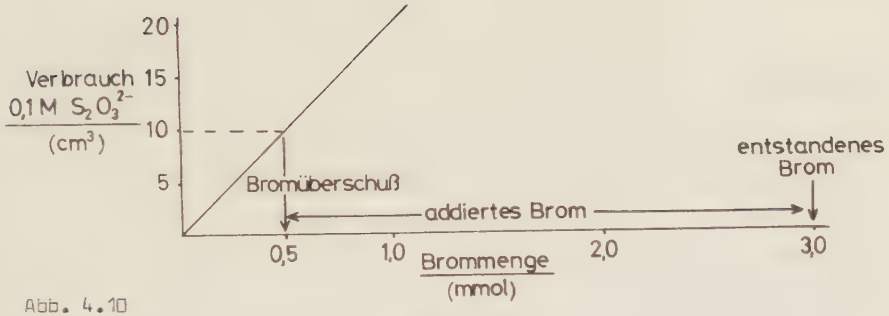


Abb. 4.10

Beispiel:
Ein Titrationswert von 10,0 cm^3 0,1 M $S_2O_3^{2-}$ entspricht 0,5 mmol Brom, d. h. 3,00 - 0,50 = 2,5 mmol Br_2 haben mit dem Alken reagiert.

4.5.3 Stand der Literatur

Wie schon erwähnt, kann man die Bromierung von C=C-Doppelbindungen von zwei Seiten betrachten: man bestimmt entweder die Anzahl der C=C-Doppelbindungen pro Molekül oder das Molverhältnis Alken zu Brom. Es ist vorgeschlagen worden[8], die Lösung eines flüssigen Alkens (Cyclohexen) direkt mit Brom zu titrieren. Als Lösungsmittel soll dabei Dichloräthan verwendet werden, das natürlich in dem offenen Titrationsgefäß leicht verdampft. Deshalb ist diese Ausführung für Schülerversuche weniger geeignet.
Nach einem anderen Vorschlag[9] soll eine bestimmte Menge Bromwasser mit einem gasförmigen Alken (Äthen) in einer Saugflasche zur Reaktion gebracht werden. Die Saugflasche ist mit einer Gasbürette verbunden.

In einem dritten Verfahren[10] reagiert flüssiges Brom in einer Saugflasche, die an ein Gasometer angeschlossen ist, mit dem Alken (Äthen). Die beiden letzten Verfahren sind für Schulversuche geeignet, verbrauchen jedoch relativ große Mengen an Alkenen.

Nach dem hier vorgestellten Verfahren kann man eine quantitative Bestimmung mit geringer Menge Alken durchführen.

.4 Chemikalien

0,1 M Kaliumbromatlösung
0,1 M Natriumthiosulfatlösung
1 M Schwefelsäure
Kaliumbromid
1 %-ige Stärkelösung
Gasförmige Alkene in Druckdosen
Flüssige Alkene: Cyclohexen, Styrol, Ölsäure, Hexen, Cyclookta-1,5-dien

Geräte

a) für gasförmige Alkene
2 100 cm^3 Kolbenprober
Dreiwegehahn
Stopfen
2 Glasrohrstücke mit Schraubverschluß
Magnetrührer mit Magnet
Bürette
10 cm^3 Vollpipette

b) für flüssige Alkene
100 cm^3 Erlenmeyerkolben mit Stopfen
2 cm^3 Glasspritze
Bürette
10 cm^3 Vollpipette

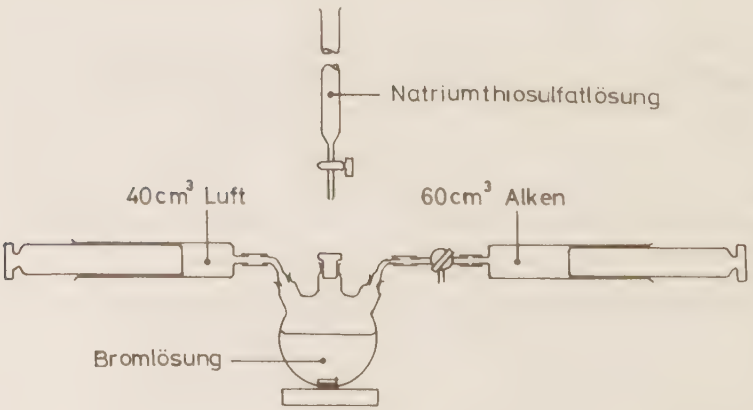


Abb. 4.11

4.5.5 Durchführung des Versuchs

a) gasförmige Alkene

10 cm^3 0,1 M Kaliumbromatlösung werden in einen 100 cm^3 Dreihalskolben pipettiert und 2 Spatelspitzen festes Kaliumbromid oder ca. 10 cm^3 1 M Kaliumbromidlösung hinzugegeben. Einer der Kolbenprober wird mit 40 cm^3 Luft gefüllt, der andere über den Dreiwegehahn mit 60 cm^3 Alken. Man gibt ca. 10 cm^3 1 M Schwefelsäure zu der Lösung und der Dreihalskolben wird sofort verschlossen. Die Bromlösung wird gut gerührt und das Alken so lange von einem Kolben in den anderen gedrückt, bis das Gasvolumen konstant bleibt. Ein wenig des Bromüberschusses geht in den gasförmigen Zustand über, d.h. eine schwache Braunfärbung im Kolben zeigt das Ende der Reaktion an. Jetzt versetzt man die Lösung mit einem Spatel Kaliumjodid (ca. 1 g). Der Kolben wird wieder verschlossen und die Löung so lange gerührt, bis auch der gasförmige Bromüberschuß reagiert hat. Das entstandene Jod wird gegen Thiosulfat titriert. In der Nähe des Endpunktes gibt man etwa 1 cm^3 Stärkelösung hinzu und titriert tropfenweise, bis die Lösung farblos wird.
Bleibt die Lösung ungefähr 1 Minute stehen, erscheint die blaue Jod-Stärkefärbung wieder. Diese interessante Beobachtung wird in Kapitel 9 näher untersucht.

b) flüssige Alkene

Die Bromat-Bromidlösung wird - wie oben beschrieben - in einem 100 cm^3 Erlenmeyerkolben vorbereitet. Mit einer Glasspritze wird eine bekannte Menge (etwa 2,5 mmol) des flüssigen Alkens in den Kolben gegeben. Folgende Mengen sind geeignet: 220 mg Cyclohexen; 700 mg Ölsäure; 250 mg Styrol; 170 mg Cyclooktadien. Die Spritze wird vorher und nachher gewogen. Die Lösung wird angesäuert, der Kolben verschlossen und leicht geschüttelt. Dann wird die Lösung wie oben titriert.
In gleicher Weise kann dieses Verfahren benutzt werden, um das Molverhältnis für einige Brom-Substitutionsreaktionen zu ermitteln, z.B. Phenol und Anilin. In diesen Fällen sollen etwa 85 mg eingewogen werden.

4.5.6 Versuchsergebnisse

Beispiel - gasförmiges Alken

10 cm^3 0,1 M Bromatlösung setzt am Anfang 3,00 mmol Br_2 frei.

9,2 cm^3 0,1 M Thiosulfatlösung werden verbraucht - entsprechend einem Bromüberschuß von 0,46 mmol Br_2.

Addiertes Brom = 3,00 - 0,46 = 2,54 mmol

Unter den Versuchsbedingungen - 24000 cm^3 Äthen entsprechend 1 mol

60 cm^3 Äthen entsprechend 2,50 mmol

Molverhältnis zwischen Äthen und Brom ist 2,50 : 2,54

d. h. 1 : 1,02

Alken	Thiosulfat-verbrauch (cm^3)	Bromüberschuß (mmol)	Addiertes Brom (mmol)	Molverhältnis Alken : Brom
Äthen	9,2	0,46	2,54	1 : 1,02
Propen	9,6	0,48	2,52	1 : 1,01
1-Buten	9,5	0,47	2,53	1 : 1,01
2-Methylpropen	7,6	0,38	2,62	1 : 1,05
1,3-Butadien*	24,6	1,23	4,77	1 : 1,99

Tabelle 4.5

Beispiel - flüssiges Alken

7,2 cm^3 0,1 M Thiosulfatlösung werden verbraucht - entsprechend einem Überschuß von 0,36 mmol Br_2.

Eingesetztes Cyclohexen = 2,69 mmol

Addiertes Brom = 2,64 mmol

Molverhältnis zwischen Cyclohexen und Brom ist 2,69 : 2,64

d.h. 1 : 0,98

Alken	Masse (mg)	Mole (mmol)	Thiosulfat-verbrauch (cm^3)	Bromüberschuß (mmol)	Addiertes Brom (mmol)	Molverhältnis Alken : Brom
Cyclohexen	221	2,69	7,2	0,36	2,64	1 : 0,98
Ölsäure	706	2,50	10,7	0,53	2,67	1 : 0,99
Cyclookta-1,5-dien*	286	2,64	18,8	0,94	5,06	1 : 1,92
(Phenol)	85	0,90	6,6	0,33	2,67	1 : 2,97

*In diesen Fällen wurden 20 cm^3 0,1 M Kaliumbromatlösung vorgelegt.

Tabelle 4.6

4.5.7 Einsatz im Unterricht

Die besondere Schwierigkeit im Verständnis dieses Versuchs liegt in der Rücktitration. Es kommt im Unterricht sehr darauf an, das im Abschnitt 4.5.6 dargestellte Verfahren der Auswertung den Schülern wie skizziert durchsichtig zu machen.

5 Bromaddition an C=C-Doppelbindung - Nachweis der Zweistufenreaktion

5.1 Groblernziele

1. Nachweisen, daß bei der Bromierung von Äthen in Gegenwart von Chloridionen wenigstens zwei Produkte entstehen.
2. 1-Brom-2-chloräthan über eine Molmassenbestimmung und eine Elementaranalyse nach Schöniger mit anschließender Brom- und Chlorbestimmung identifizieren.
3. Über eine potentiometrische Titration die Halogenide nebeneinander experimentell bestimmen.

5.2 Struktur des Kapitels

Experiment	Theorie
Bromierung von Äthen in Gegenwart von Chloridionen; Trennung und Isolierung der Reaktionsprodukte	
↓	
Molmassebestimmung im Kolbenproberofen	→ Theorie der Molmassenbestimmung
Schöniger-Analyse von 1-Brom-2-chloräthan	→ Wie kann man mehrere Halogenide experimentell nebeneinander bestimmen - die Nernstsche Gleichung
Potentiometrische Titration der Standardlösungen von J^-, Br^- und Cl^-	→ Bestimmung des Endpunkts der Titration und Berechnung der molaren Mengen der Halogenide
Potentiometrische Titration der Lösung, die bei der Verbrennung von 1-Brom-2-chloräthan nach Schöniger erhalten wurde	→ Nachweis, daß das Molverhältnis von Brom und Chlor in 1-Brom-2-chloräthan 1:1 beträgt
	↓
	Diskussion des Reaktionsablaufs

5.3 Darstellung von 1-Brom-2-chloräthan

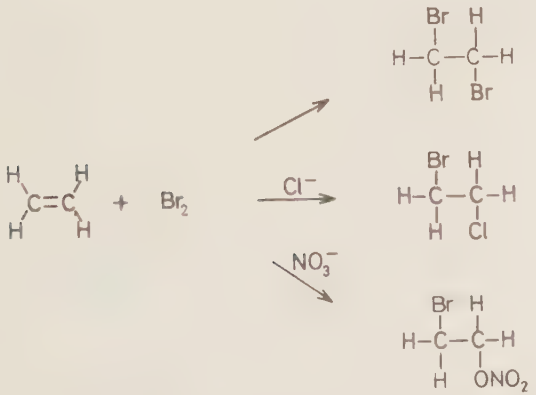
5.3.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieses Versuchs sollen Schüler in der Lage sein,

1. die Darstellung von 1-Brom-2-chloräthan durchzuführen und das Reaktionsprodukt durch eine fraktionierte Destillation zu isolieren,
2. die Produkte gaschromatographisch zu identifizieren.

5.3.2 Theorie

1926 hat Francis[1] in wässriger Lösung in Gegenwart von 1. Chloridionen und 2. Nitrationen Äthen bromiert. Er bekam in jedem Fall neben dem erwarteten Dibromäthan auch eine Verbindung mit einer Chlorid- bzw. Nitratgruppe.



Francis hat 1-Brom-2-chloräthan von 1,2-Dibromäthan durch eine einfache Destillation isoliert und über den Siedepunkt die Dichte und den Brechungsindex identifiziert. Auf diesem Wege wurde gezeigt, daß für die Addition von Brom an Äthen eine Zweistufenreaktion am wahrscheinlichsten ist.

5.3.3 Stand der Literatur

In der Schulliteratur wird die qualitative Analyse der gemischten Additionsprodukte der Bromierung von Alkenen in Gegenwart von Fremdionen beschrieben. Äthan wird in einer nitrathaltigen Lösung bromiert, das gemischte Produkt zersetzt und in den entstehenden Gasen der Stickstoff mit Sulfanilsäure und α-Naphthalamin (krebserregend) nachgewiesen[2]. Außerdem hat man Propen in Gegenwart von Nitrationen bromiert und den Stickstoff in den Reaktionsprodukten mit dem Lassaigne-Natrium-Test nachgewiesen[3]. Quantitative Analysen des Produkts sind in der Literatur nicht beschrieben. Es kam uns in diesem Abschnitt darauf an, diese Lücke zu schließen. Wir haben 1-Brom-2-chloräthan ausgewählt, weil es durch Destillation leicht von 1,2-Dibromäthan getrennt werden kann. Francis hat 1-Brom-2-chloräthan durch Äthenbromierung unter 4 atm. erhalten; wir haben aber festgestellt, daß das 1-Brom-2-chloräthan im Schulversuch auch bei Normaldruck entsteht. Man muß nur darauf achten, daß der Reaktionskolben bei der Reaktion ununterbrochen geschüttelt wird.

5.3.4 Chemikalien

Brom
Natriumchlorid
Äthen

Geräte

1 l Saugflasche
Einsatz mit Fritte
10 cm^3 Pipette
Peleus-Ball
Halbmikro-Destillationsapparatur
Scheidetrichter

Vorbemerkung

Die Bromierung muß unter einem Abzug durchgeführt werden, weil Bromdämpfe giftig sind. Außerdem muß Brom mit einem Peleus-Ball pipettiert werden.

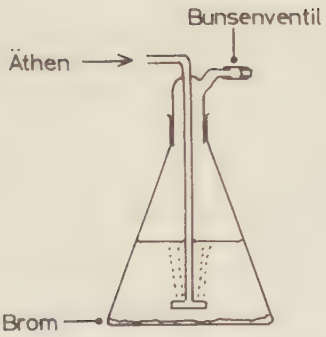


Abb. 5.1

5.3.5 Durchführung des Versuchs

In einem 1 l Erlenmeyerkolben werden 500 cm^3 gesättigte Natriumchloridlösung gegeben und mit einem Peleus-Ball 4 cm^3 Brom hineinpipettiert. Dann wird Äthen durch die Lösung geleitet und der Kolben gut geschüttelt. Nach einigen Minuten bilden sich ölige Tropfen. Wenn das Brom reagiert hat, versetzt man die Lösung in 2 cm^3-Mengen weiterhin mit Brom bis insgesamt 10 cm^3 verbraucht sind.
Das farblose Öl wird im Scheidertrichter von der Lösung getrennt, mit reinem Wasser gewaschen und über Caciumchlorid getrocknet. In eine Halbmikroapparatur wird das Öl langsam mit kleiner Flamme destilliert. Bei ca. 105°C fängt man die erste Fraktion auf, ab 120°C die zweite. Die Siedepunkte werden mit den Literaturwerten für 1-Brom-2-chloräthan (106°C) und 1,2-Dibromäthan (131°C) verglichen.

5.3.6 Versuchsergebnisse

	Siedepunkte (°C)	Ausbeute (g)
Erste Fraktion	105 - 106	6
Zweite Fraktion	115 - 125	8

Eine genaue Identifizierung der beiden Fraktionen läßt sich gaschromatographisch durchführen. Die Analyse wurde mit einer Shandon UK3 Apparatur durchgeführt.

Säule: Apiezon L auf Silocel
Temperatur: 160 °C
Trägegas: Stickstoff - 45 cm^3/min

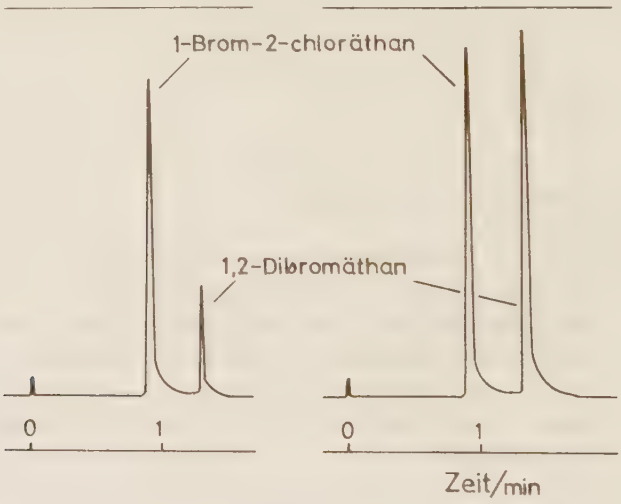


Abb. 5.2

Die chromatographische Analyse zeigt, daß die erste Fraktion etwa 90% 1-Brom-2-chloräthan und 10% 1,2-Dibromäthan enthält. Das Vorhandensein des 1,2-Dibromäthans in der ersten Fraktion läßt sich auch in der potentiometrischen Titration erkennen.
Ist dafür in der Schule kein Chromatograph vorhanden, so läßt sich für die erste Fraktion auch über folgende Untersuchung eine Aussage machen:

1. Molmassebestimmung
   a) nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode (siehe 4.4)
   b) mit Hilfe des Kolbenproberofens

2. Schönigeranalyse
   Die Verbrennungsprodukte werden potentiometrisch gegen Silbernitrat titriert.

5.4 Molmassebestimmung der 1. Fraktion (1-Brom-2-chloräthan) Kolbenproberofenmethode

5.4.1 Feinlernziele

Nach diesem Versuch sollen Schüler in der Lage sein,

1. die Molmasse einer organischen Flüssigkeit im Kolbenproberofen zu bestimmen.
2. über das Avogadrosche Gesetz die Molmasse zu berechnen.

5.4.2 Theorie

Das Experiment stellt eine neue Schulform des bekannten Viktor Meyer-Verfahrens dar. Der Berechnung der experimentellen Ergebnisse liegt gewöhnlich die Tatsache zugrunde, daß 1 Mol eines jeden Gases bei Standardbedingungen 22,41 dm^3 beträgt. Dieser Zusammenhang gilt bei gasförmigen organischen Verbindungen in der Nähe des Siedepunktes nicht mehr genau. Die Kolbenproberofenmethode bezieht sich bei der Berechnung der Molmasse daher nicht auf das Molvolumen, sondern benutzt das Avogadrosche Gesetz in der folgenden Weise: Eine bekannte Menge einer organischen Verbindung von bekannter Molmasse wird in den Kolbenprober eingespritzt und liefert ein bestimmtes Volumen Gas (z.B. 60 cm^3). Entsprechend gibt man nun soviel organische Verbindung, deren Molmasse bestimmt werden soll, in den Kolbenprober, daß beim Verdampfen das gleiche Gasvolumen entsteht. Man kann nun davon ausgehen, daß sich beide Gase unter den gleichen Bedingungen (Temperatur und Druck) befinden und folglich auch die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Das Massenverhältnis der Verbindungen ist damit gleichzeitig das Molmassenverhältnis.

5.4.3 Stand der Literatur

Die Schulen empfohlenen klassische Methoden der Molmassenbestimmung nach Viktor Meyer und Dumas [4] sind zu kompliziert und zeitraubend. Verbesserungen dieser Methoden sind veröffentlicht worden. Malewski entwickelte nach der Methode von Viktor Meyer

eine Molmassebestimmung von leicht verdampfenden Flüssigkeiten (niedrige Siedepunkte erforderlich), die bei Raumtemperatur durchzuführen ist[5]. Dieses Verfahren ist für 1-Brom-2-chloräthan (Siedepunkt 116 °C) nicht mehr geeignet. Es ist auch möglich, einen mit Dampf beheizten Kolbenprober zu benutzen[6]. Besonders gut haben sich Kolbenprober, die entweder durch eine Glühbirne oder einen Ofen[7] erwärmt werden, bewährt. Sie ermöglichen eine schnelle und genaue Bestimmung der Molmasse organischer Flüssigkeiten.
Die Molmasse von 1-Brom-2-chloräthan kann auch über die Gefrierpunktserniedrigungsmethode bestimmt werden (Abschnitt 4.4).

5.4.4 Chemikalien

1-Brom-2-chloräthan
1,2-Dichloräthan

Geräte

Kolbenproberofen (Firma Hadü: Griffin & George, Kat.Nr.S27-582/070)
2 cm^3 Glasspritze
100 cm^3 Kolbenprober mit Gummikappe
Thermometer bis 120 °C

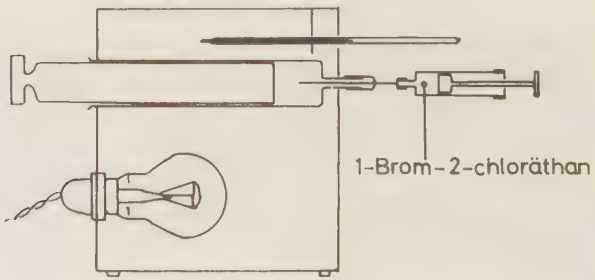


Abb. 5.3

5.4.5 Durchführung des Versuchs

Ein Kolbenprober, dessen Öffnung mit einer Gummikappe verschlossen ist, wird in den Ofen gesteckt, der mit einer Glühbirne beheizt wird. Nachdem eine konstante Temperatur von ca. 120 °C erreicht ist, wird soviel organische Flüssigkeit (1-Brom-2-chloräthan) in den Kolbenprober eingespritzt, bis etwa 60 cm^3 Gas erreicht sind. Falls ein wenig mehr Flüssigkeit eingespritzt worden ist, kann der Überschuß mit der Spritze wieder abgezogen werden. Zum Einspritzen der organischen Flüssigkeit benutzt man eine 2 cm^3 Medizinerspritze aus Glas mit möglichst dünner ca. 5 cm langer Metallkanüle. Die Spritze wird vorher und nachher gewogen.

In gleicher Weise wiederholt man dies mit einer Flüssigkeit bekannter Molmasse, in diesem Fall 1,2-Dichloräthan.

5.4.6 Versuchsergebnisse

a) Durchführung im Glühbirnenofen

	1. Fraktion (1-Brom-2-chloräthan) (mg)	1,2-Dichloräthan (mg)	Berechnete Molmasse der ersten Fraktion ($g\ mol^{-1}$)
1. Versuch	294	200	145,5
2. Versuch	304	202	150,5
3. Versuch	291	197	146,2

Tabelle 5.1

Beispiel:

Molmasse von 1,2-Dichloräthan = 99 $g\ mol^{-1}$

$$\frac{\text{Masse von 60 cm}^3\text{ erster Fraktion}}{\text{Masse von 60 cm}^3\text{ 1,2-Dichloräthan}} = \frac{\text{Molmasse der ersten Fraktion}}{\text{Molmasse des 1,2-Dichloräthans}}$$

$$\text{Molmasse der ersten Fraktion} = 99 \cdot \frac{294}{200}$$

$$= 145{,}5\ g\ mol^{-1}$$

Literaturwert der Molmasse von 1-Brom-2-chloräthan = 143,5 $g\ mol^{-1}$. Ein Vergleich der Literatur- und experimentellen Werte zeigt, daß der maximale Fehler innerhalb von 5 % liegt.

b) Methode nach der Gefrierpunktserniedrigung

Die Molmasse der ersten Fraktion wurde auch über die Gefrierpunktserniedrigungsmethode (siehe 4.4) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.4.6 (Tabelle 4.3) aufgeführt. Die so ermittelte Molmasse lag zwischen 127,4 und 156 $g\ mol^{-1}$.

5.5 Schönigeranalyse von 1-Brom-2-chloräthan

5.5.1 Feinlernziele

Nach diesem Versuch sollen Schüler in der Lage sein,

1. eine Schönigeranalyse von Bromid und Chlorid nebeneinander durchzuführen,
2. eine Lösung, die Chlorid-, Bromid- und Jodidionen enthält, potentiometrisch zu titrieren und
3. zu zeigen, daß die Bromierung von Äthen in Gegenwart von Chloridionen ein Produkt ergibt, das Brom und Chlor enthält.

5.5.2 Theorie

1-Brom-2-chloräthan verbrennt im Sauerstoff zu Kohlendioxid, Brom- und Chlorwasserstoff und etwas Brom. Diese gasförmigen sauren Verbrennungsprodukte werden in alkalischer Lösung, die Wasserstoffperoxid enthält, aufgenommen. Das Wasserstoffperoxid soll das Brom in das Bromid überführen.

$$H_2O_2 + Br_2 \longrightarrow 2H^+ + 2Br^- + O_2$$

Die Lösung enthält dann Bromid-, Chlorid- und Carbonationen. Beim Ansauern wird das Carbonat in Kohlendioxid umgewandelt.

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Das Bromid und Chlorid kann jetzt gegen Silbernitratlösung titriert werden.

5.5.3 Stand der Literatur

Die quantitative Bestimmung von Chlorid- oder Bromidionen in organischen Stoffen nach einer vereinfachten Schönigermethode wird in der Schulliteratur beschrieben[8),9)]. Nach Oxidation des organischen Stoffes und Auffangen der Produkte in einem geeigneten Lösungsmittel, wird die Lösung mit Kaliumchromat als Indikator gegen Silbernitrat titriert. Nach diesem Verfahren ist es nicht möglich, Bromid und Chlorid nebeneinander zu bestimmen. Zu diesem Zweck haben wir ein Schulverfahren entwickelt, bei dem wir die Halogenide potentiometrisch nebeneinander titrieren.

5.5.4 Chemikalien

1-Brom-2-chloräthan
Sauerstoff-Flasche
2 M Salpetersäure
0,1 M Natriumhydroxid
3 %-iges Wasserstoffperoxid

Geräte

1 l Erlenmeyerkolben
Gummistopfen mit einem Phosporbrennungslöffel
Gelatinekapsel
Schutzbrille
Uhu-Klebstoff
Filterpapier

5.5.5 Durchführung des Versuchs

Etwa 100 mg 1-Brom-2-chloräthan (4 - 5 Tropfen) werden in einer Gelatinekapsel genau ausgewogen, Kapsel und ein Filterpapierstück als Zündfahne werden an dem Verbrennungslöffel festgeklebt. In den Erlenmeyerkolben gibt man 40 cm^3 0,1 M Natriumhydroxidlösung und 1 cm^3 3 %-ige Wasserstoffperoxidlösung und spült dann den Kolben mit Sauerstoff.
Nach der Verbrennung wird der Kolben gut geschüttelt, die Lösung mit 5 cm^3 2 M Salpetersäure angesäuert und nochmals geschüttelt, um Kohlendioxid aus der Lösung zu entfernen. Die Lösung gibt man in ein 100 cm^3 Becherglas und titriert potentiometrisch gegen 0,1 Silbernitratlösung.

5.6 Potentiometrische Titration

5.6.1 Feinlernziele

Nach diesem Versuch sollen Schüler in der Lage sein,
1. eine potentiometrische Titration durchzuführen und
2. zeigen, daß 1-Brom-2-chloräthan Brom und Chlor in einem 1 : 1 Molverhältnis enthält.

5.6.2 Theorie

Die Ableitung der Nernstschen Gleichung für eine Kupfer-Silber-Zelle[14]

$$Cu_{(f)} \mid Cu^{2+}_{(aq)} \,\|\, Ag^{+}_{(aq)} \mid Ag_{(f)}$$

mit konstanter Kupferionkonzentration zeigt, daß die EMK einer Zelle

von der Konzentration (genauer Aktivität) der Silberionen abhängt.

$$E_{Zelle} = E^{\circ}_{Zelle} + 0{,}059 \log[Ag^+]$$

Auf dieser Grundlage beruht die quantitative Bestimmung von Halogenidionen in Lösung durch eine potentiometrische Titration.

Die Zelle besteht aus den beiden Halbzellen:
Kupfer/1 M Kupfer-II-sulfatlösung und Silber/Silbernitratlösung.
Die beiden Halbzellen sind durch eine Filterpapier-Kaliumnitrat-Salz-Brücke miteinander verbunden. Enthält die Silber-Halbzelle Jodidionen, die gegen Silberionen titriert werden, so ist die EMK der Zelle abhängig von der Silberionenkonzentration, die durch das Löslichkeitsprodukt von Silberjodid und der verbleibenden Jodidionenkonzentration bestimmt wird.

$$Ag^+_{(aq)} + J^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgJ_{(f)}$$

$$K_{Lp} = [Ag^+][J^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{Lp}}{[J^-]}$$

Nach der Zugabe von Silberionen wird die Lösung an Silberjodid gesättigt und im Verlauf der Titration steigt die Silberionenkonzentration langsam, während die Jodidionenkonzentration langsam abnimmt. Das Löslichkeitsprodukt bleibt im Prinzip konstant. Die EMK der Zelle zeigt eine gleichmäßige Änderung bis zum Äquivalenzpunkt, wo ein großer Potentialsprung auftritt.
Das stellt man auch fest, wenn Bromid- bzw. Chloridionen titriert werden. Aus den graphischen Darstellungen der EMK der Zelle gegen cm^3 Silberionen-Verbrauch läßt sich der Endpunkt der Titration genau bestimmen.
Wird die Titration in Gegenwart von Jodid-, Bromid- und Chloridionen durchgeführt, zeigen sich entsprechend den nacheinander ausfallenden Halogenidniederschlägen drei Endpunkte. Zunächst für Silberjodid, dann Silberbromid und schließlich Silberchlorid.
Die entsprechenden Löslichkeitsprodukte sind:

$$8 \cdot 10^{-17};\ 5 \cdot 10^{-13};\ 2 \cdot 10^{-10}.$$

5.6.3 Stand der Literatur

Die potentiometrische Titration gemischter Halogenidionen mit Silbernitratlösung wurde 1893 von Behrend[10] beschrieben. 1920 machte Liebich[11] darauf aufmerksam, daß die Auswertung dieser Titration über Inflexionspunkte eine positive Abweichung für Jodid und Bromid und eine negative Abweichung für Chlorid ergibt. Diese Erkenntnis verhinderte zunächst eine größere Anwendung dieser Methode. Dieser Fehler läßt sich aber durch Zusatz von Bariumnitrat leicht vermeiden und erhöht die Empfindlichkeit des Gleichgewichtspotentials in der Nähe des Endpunkts[12].

Viele Halbzellen, die für die potentiometrische Titration von Halogenidionen als Bezugssystem empfohlen wurden, sind für den Schulgebrauch zu kompliziert. Im Nuffield-Projekt[13] wird für die Ableitung der Nernst-Gleichung eine Kupfer-Silber-Zelle empfohlen. Trotz ihrer Einfachheit bekommt man dabei zufriedenstellende Ergebnisse. Wir haben dieses Bezugssystem darum auch für die vorliegende potentiometrische Titration ausgewählt.

5.6.4 Chemikalien

Eine Lösung 0,05 M an J^-, Br^- und Cl^-
0,1 M Silbernitratlösung
1,0 M Kupfer-II-sulfatlösung
Bariumnitrat
2 M Salpetersäure
Gesättigte Kaliumnitratlösung

Geräte

2 100 cm^3 Beckergläser
Magnetrührer und Magnet
Bürette
10 cm^3 Vollpipette
mV-Meter
2 Leiter
Filterpapier

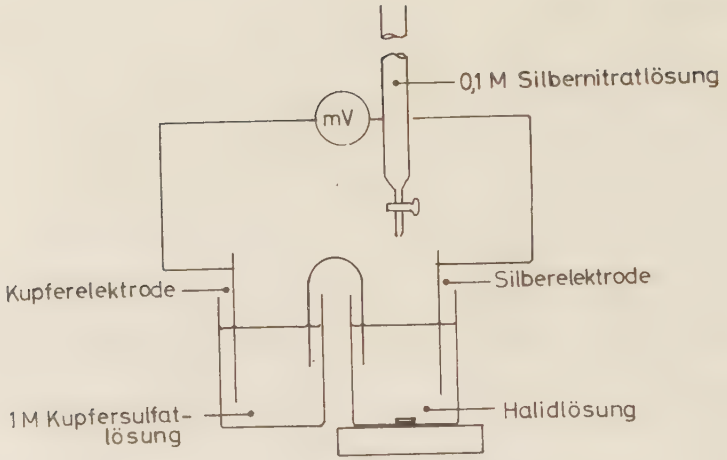


Abb. 5.4

5.6.5 Durchführung der Versuche

Um den Schüler mit der Technik des Verfahrens vertraut zu machen, sollte er zunächst eine Mischung aus Jodid, Bromid und Chlorid titrieren, bevor er die erste Fraktion von 1-Brom-2-chloräthan untersucht.

Die Kupferhalbzelle besteht aus Kupferdraht und 1 M Kupfer-II-sulfatlösung, der Silberhalbzelle aus Silberdraht und der Halogenidlösung. Die Halogenidlösung wird während der Titration gleichmäßig gerührt. 10 cm^3 Halogenidlösung werden in die Silberhalbzelle vorgelegt, mit 50 cm^3 Wasser verdünnt und ca. 3 g Bariumnitrat zugegeben und gelöst. Die beiden Halbzellen werden mit einer Filterpapier-Kaliumnitrat-Salzbrücke verbunden und jedesmal die Spannung abgelesen. Am Anfang ist Kupfer positiv. In der Nähe der erwarteten Endpunkte, d.h. bei 5, 10 und 15 cm^3, wird die Silbernitratzugabe vermindert auf 0,2 cm^3. Die Spannungswerte (y-Achse) werden gegen den Verbrauch an Silbernitrat graphisch aufgetragen.

Die graphische Darstellung läßt drei Äquivalenzpunkte erkennen. Sie entsprechen den Fällungen von AgJ, AgBr und AgCl. Die genauen Endpunkte der Titration ergeben sich aus den Schnittpunkten der beiden Geraden mit den Inflexionspunkten.
In gleicher Weise titriert man die Lösung aus der Schöniger-analyse und stellt die Spannungswerte gegen den Verbrauch an Silbernitratlösung dar. Die zwei Endpunkte sollen wie vorher bestimmt und das Molverhältnis von Bromid und Chlorid berechnet werden.

5.6.6 Versuchsergebnisse

Kontroll-Versuch -
Die Titration einer Lösung 0,05 M an J^-, Br^- und Cl^-.

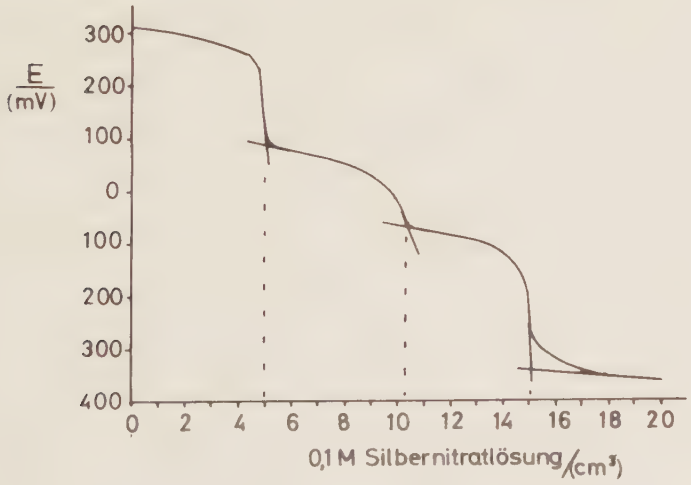


Abb. 5.5

Die Endpunkte für Jodid (5 cm^3) und Chlorid (15,0 cm^3) entsprechen den theoretischen Werten, aber der Endpunkt für Bromid (10,4 cm^3) zeigt stets eine kleine positive Abweichung, in diesem Fall von 0,4cm^3.

Kontroll-Versuch mit reinem 1-Brom-2-chloräthan -
Die Titration der Verbrennungsprodukte aus der Schönigeranalyse.

Masse reines 1-Brom-2-chloräthan verbrannt = 107 mg
= 0,746 mmol
0,746 mmol 1-Brom-2chloräthan = 2 . 0,746 mmol Ag^+
= 2 . 7,46 cm^3 0,1 M Ag^+-Lsg

	Äquivalenzpunkte	
	theoretisch (cm^3)	experimentell (cm^3)
Titration von Br^-	7,47	7,5
Titration von Cl^-	14,92	14,8

Die experimentell ermittelten Endpunkte entsprechen fast den theoretischen Werten.

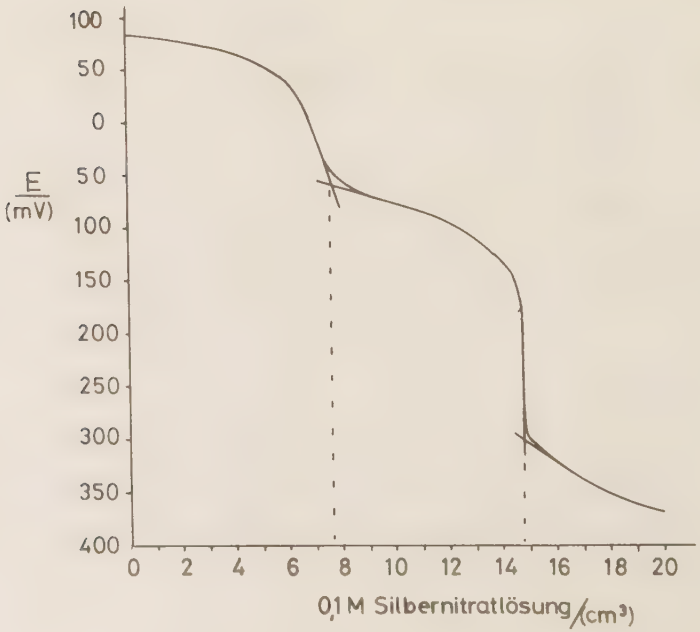


Abb. 5.6

Titration der Verbrennungsprodukte aus der ersten Fraktion nach der Schönigeranalyse

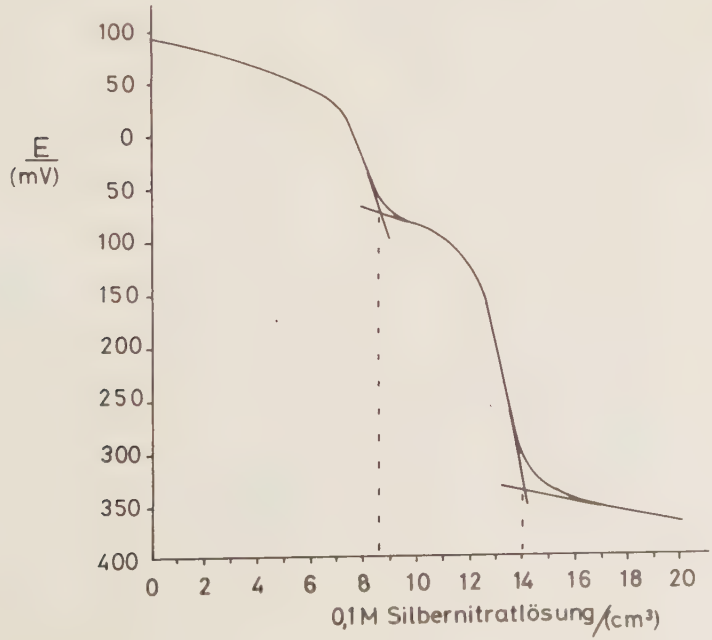
Eingesetze Masse der ersten Fraktion = 106 mg
= 0,739 mmol

Unter der Annahme, daß die erste Fraktion reines 1-Brom-2-Chloräthan ist

0,739 mmol = 2 . 739 mmol Ag^+
= 2 . 7,39 cm^3 0,1 M Ag^+-Lsg

	Aquivalenzepunkte	
	theoretisch (cm^3)	experimentell (cm^3)
Titration von Br^-	7,39	8,5
Titration von Cl^-	14,78	13,6

In diesem Fall sieht man deutlich, daß der Unterschied zwischen den theoretischen und experimentellen Titrationswerten relativ groß ist.



Der Bromidendpunkt erscheint zu spät, der Chloridendpunkt zu früh. Obwohl eine kleine positive Abweichung bei dem Bromidendpunkt zu erwarten ist, zeigen die Ergebnisse hier, daß die erste Fraktion nicht rein ist, d.h. sie bestätigen die chromatographischen Ergebnisse. Es wird aber deutlich, daß in Gegenwart von Chloridionen die Bromierung von Äthen ein gemischtes Halogenprodukt ergibt.

5.7 Einsatz im Unterricht

Schülern werden oft einige Vorkenntnisse, die sie zur Durchführung der vorgesehenen Untersuchungen benötigen, fehlen. Sind sie mit dem Schöniger-Verfahren nicht vertraut, kann man dieses Verfahren zunächst am Beispiel des 1,2-Dichloräthans üben, und geht dann zum 1-Brom-2-chloräthan über. Die Herstellung des 1-Brom-2-chloräthans muß nicht als allgemeiner Schulversuch vorgesehen werden. Die Bromierung benötigt etwa 40 Minuten, die Abtrennung und Reinigung durch Destillation weitere 20 Minuten. Vielleicht wird ein Teil der Klasse die Schöniger-Analyse durchführen, während ein anderer Teil die Halogenverbindung herstellt.
Die chromatographische Analyse soll ergeben, daß bei der Bromierung in Gegenwart von Chloridionen zwei Substanzen entstanden sind. Die erste Fraktion enthält das Brom-Chlor-Produkt. Mit 6 g Substanz kann eine ganze Klasse eine Schöniger- Analyse durchführen. Diese Menge reicht allerdings für die dann noch erforderliche Molmassebestimmung nicht aus. Der Lehrer wird also für die Untersuchung zusätzlich ein käufliches Produkt einsetzen.
Für die potentiometrische Titration wird im wesentlichen der gleiche Versuchsaufbau gewählt wie für die Ableitung der Nernstschen Gleichung. Es ergibt sich damit die Möglichkeit, im Zusammenhang mit den geplanten Untersuchungen vorab die Abhängigkeit der EMK von der Konzentration quantitativ zu messen, um sicher zu gehen, da die Schüler das Prinzip der potentiometrischen Titration besser verstehen. Die potentiometrische Titration sollte zunächst an einer Mischung verschiedener Halogenide geübt werden.

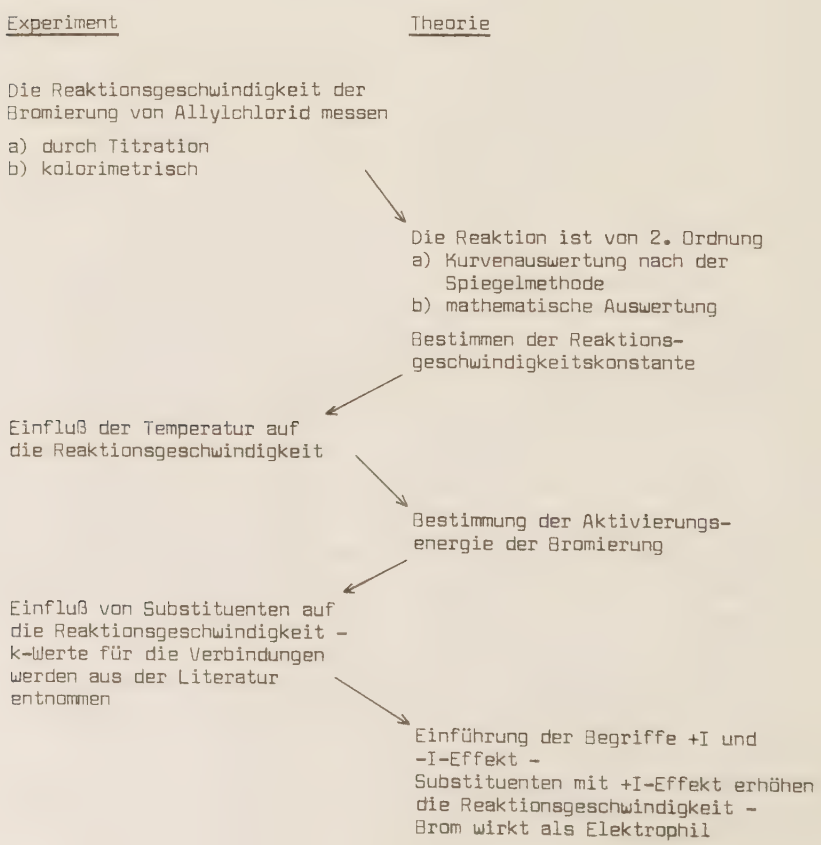
Sind die Experimente beendet, sollten mit den Schülern die Untersuchung von Francis und einen möglichen Reaktionsmechanismus diskutieren. Es kommt dabei darauf an zu verdeutlichen, daß die Bildung von 1-Brom-2-chloräthan nicht mit einem einfachen Einstufenmechanismus erklärt werden kann. Eine genauere Vorstellung vom Ablauf der Reaktion wird in Kapitel 6 und 7 entwickelt.

6 Die Reaktionskinetik der Bromierung von Allylchlorid

6.1 Groblernziele

1. Den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in chemischen Reaktionen mathematisch beschreiben.
2. Die Reaktionsordnung für die Bromierung von Allylchlorid bestimmen und in Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus bringen.

6.2 Struktur des Kapitels



6.3 Bestimmung der Reaktionsordnung der Bromierung von Allylchlorid in Methanol

6.3.1 Theorie und Stand der Literatur

Nachdem man beobachtet hatte, daß sich in methanolischer Bromlösung Methylhypobromid (CH_3OBr) an CC-Doppelbindungen addiert[1], wurde eine entsprechende Reaktion auch für Bromwasser angenommen. Genauere Untersuchungen dieser Reaktion von Meinel[2] ergaben, daß das Methoxybromid primär und nicht in einer Folgereaktion des Dibromids mit Methanol entsteht. Er geht davon aus, daß Brom mit Methanol zum Methoxybromid reagiert, welches sich an die CC-Doppelbindung zu Methoxybromid addiert. In den klassischen Arbeiten von Bartlett und Tarbell[3], die die Kinetik der Bromierung von Stilben untersucht haben, konnte gezeigt werden, daß die Annahme von Meinel falsch war. Für die Reaktion

$$CH_3OH + Br_2 \rightleftharpoons CH_3OBr + H^+ + Br^-$$

kann überprüft werden, ob die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Methylhypobromids bestimmt wird. Die Methylhypobromidkonzentration wird durch die Änderung der H^+-Ionenkonzentration beeinflußt. Eine Erhöhung der H^+-Ionenkonzentration verringert die CH_3OBr-Konzentration und würde die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamen. Das konnte nicht beobachtet werden. Eine Erhöhung der Br^--Ionenkonzentration vermindert dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit. Es mußte also ein neuer Mechanismus vorgeschlagen werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit war wesentlich schneller, wenn keine Bromidionen hinzugegeben werden, sie nimmt aber erheblich schneller ab, als man es von einer einfachen Reaktion 2. Ordnung erwarten würde. Es wurde angenommen, daß diese Abnahme durch die Reaktion zwischen vorhandenem Brom mit den aus der Bromlösung entstandenen Bromidionen zu erklären ist.

$$Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$$

Liegt am Anfang der Reaktion ein großer Überschuß an Bromidionen vor, hebt sich dieser Effekt heraus und die Reaktion verläuft normal, d.h. nach 2. Ordnung.

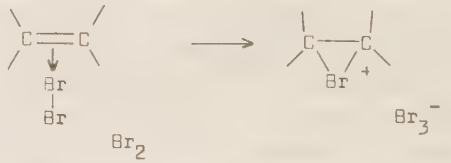
In dieser Arbeit werden die einleitenden Versuche zur Bromierung von Allylchlorid in Abwesenheit von hinzugefügten Bromidionen durchgeführt. Sie liefern gute Ergebnisse für die Kinetik 2.Ordnung. In den beschriebenen Versuchen wird die Bromierung in einer Lösung, die 0,2 M an Bromidionen ist, durchgeführt, damit die erhaltenen Ergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstandten mit den Literaturwerten besser zu vergleichen sind.
Die Ergebnisse von vielen Forschungen[4], bei denen eine C=C-Doppelbindung in polaren Lösungsmitteln (Methanol, Essigsäure) bromiert wird, zeigen, daß es eine Reaktion 2. Ordnung ist.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k\,[\text{Alken}][Br_2] \qquad (6.1)$$

Aus diesem kinetischen Befund leitet man ab, daß alle notwendigen Solvationen der Zwischenstufen aus dem Lösungsmittel erfolgen.
In nicht polaren Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan kann die Reaktion nach 3. Ordnung sein[5].

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k'\,[\text{Alken}][Br_2]^2 \qquad (6.2)$$

In diesem Fall wird die Ausbildung eines Bromoniumions, die zu einer Ladungstrennung führt, schwierig. Die Gegenwart eines zweiten Brommoleküls unterstützt diesen Vorgang durch die Ausbildung eines Tribromions, Br_3^-.



Die allgemeine Vorstellung des Reaktionsablaufs der Bromierung von Alkenmolekülen ist durch viele experimentelle Ergebnisse und Beobachtungen entstanden. Wir haben ein Schulverfahren ausgearbeitet, nach dem gezeigt werden kann, daß die Bromierung von Allylchlorid nach der 2. Ordnung abläuft.
Die Wahl eines geeigneten Alkens für Schulzwecke erfordert jedoch einige Überlegungen. Die einfachen flüssigen Alkene werden in polaren Lösungsmitteln zu schnell bromiert und machen die beschriebene Methode unmöglich. Um die Reaktion zu verlangsamen, gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Die Bromierung kann in einem Lösungsmittel geringer Polarität durchgeführt werden. Zunächst haben wir die Bromierung von Okten in Tetrachlormethan nach der Kolorimetermethode (6.6) durchgeführt, dabei eine geringe Abweichung von der Kinetik 2. Ordnung gefunden.
2. Die Bromierung kann in einem polaren Lösungsmittel mit einem Alken, das in der Nähe der C=C-Doppelbindung eine elektronenanziehende Gruppe enthält, durchgeführt werden. Allylchlorid bietet sich an.

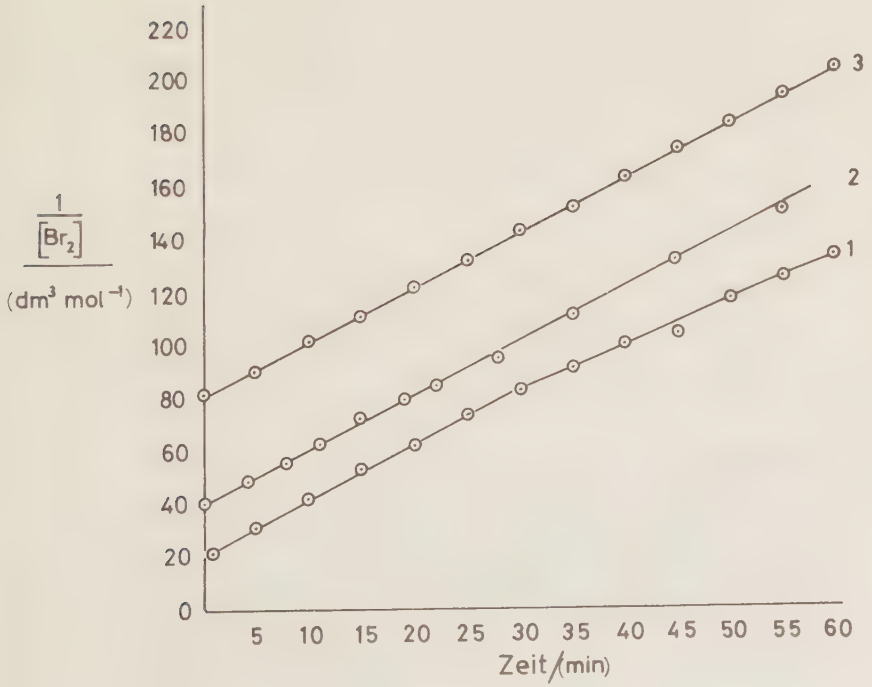


Abb. 6.1

Um die günstigsten Konzentrationen von Brom und Allylchlorid herauszufinden, haben wir Versuche mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von Brom und Allylchlorid durchgeführt. Die Geraden (Abb. 6.1) zeigen, daß die Reaktion von Brom und Allylchlorid nach 2. Ordnung verläuft. Die Anfangskonzentrationen sind 1. 0,1 M, 2. 0,05 M und 3. 0,025 M. Diese Anfangskonzentrationen verringern sich um die Hälfte, da gleiche Volumina von der Brom- und Allylchloridlösung zusammengegeben werden.
Die 1. Kurve verläuft nicht ganz linear, was wahrscheinlich auf einen Salzeffekt zurückzuführen ist. Die 2. und 3. Kurve sind Geraden, die parallel zueinander verlaufen. Aus diesem Grunde wird für die Schulversuche von 0,05 M Brom- und Allylchloridlösungen ausgegangen.
Die Tatsache, daß bei verschiedenen Anfangskonzentrationen die Steigungen der Geraden 2 und 3 gleich sind, ist ein weiterer Beweis, daß die Reaktion nach 2. Ordnung verläuft.

6.3.2 Titrimetrisches Verfahren der Bromierung von Allylchlorid

6.3.2.1 Feinlernziele

Nach diesem Versuch sollen Schüler in der Lage sein,
1. bei der Reaktion zwischen Brom und Allylchlorid die Änderung der Bromkonzentration durch ein Titrationsverfahren zu bestimmen und
2. aus den Ergebnissen die Ordnung der Reaktion zu ermitteln.

6.3.2.2 Chemikalien

0,05 M Brom in Methanol (8,00 g dm^{-3})
0,05 M Allylchlorid in Methanol (3,82 g dm^{-3})
Beide Lösungen sind 0,2 M an Natriumbromid (20,58 g dm^{-3})
0,01 M Natriumthiosulfatlösung
Kaliumjodid
Stärkelösung

Geräte

Bürette	250 cm^3 Becherglas
5 cm^3 Vollpipette	Stoppuhr
2 50 cm^3 Vollpipetten	Magnetrührer und Magnet
100 cm^3 Meßkolben	Peleus-Ball
2 100 cm^3 Erlenmeyerkolben	Thermometer
250 cm^3 Erlenmeyerkolben	

Vorbemerkung

Der Lehrer sollte die Allylchlorid- und Bromlösung unter dem Abzug herstellen. Ein Meßkolben, der ein wenig Methanol enthält, wird auf die Waage gestellt und Allylchlorid aus einer Pipette tropfenweise hinzugegeben, bis die errechnete Menge erreicht ist. Dann wird festes Natriumbromid in den Kolben gegeben, so daß eine 0,2 M Lösung an NaBr entsteht. Der Kolben wird dann bis zur Marke mit Methanol gefüllt. In gleicher Weise wird die Bromlösung hergestellt.
Alle Geräte, die für die Herstellung der Brom- und Allylchloridlösung benutzt werden, sowie die Pipetten und Reaktionsgefäße, müssen trocken sein.

6.3.2.3 Durchführung

Zur Vorbereitung der Thiosulfattitration werden ungefähr 50 cm^3 Wasser und ein Spatel festes Kaliumjodid in einen 100 cm^3 Erlenmeyerkolben gegeben.
50 cm^3 0,05 M Bromlösung werden in einen kleinen Erlenmeyerkolben pipettiert und 50 cm^3 0,05 M Allylchloridlösung in einen anderen. Die Brom- und Allylchloridlösung werden in ein trockenes 250 cm^3 Becherglas unter Rühren zusammengegeben und die Stoppuhr in Gang gesetzt. Die Reaktionsmischung wird nun in einen 100 cm^3 Meßkolben, der mit einem Stopfen verschlossen wird, umgefüllt. Von dieser Lösung werden so schnell wie möglich 5 cm^3 in den Titrationskolben pipettiert. Die Zeit wird aufgeschrieben und das freigesetzte Jod gegen 0,01 M Natriumthiosulfatlösung mit Stärke als Indikator titriert (siehe Abschnitt 4.5). Alle 5 Minuten werden weitere Proben untersucht. Man notiert die Temperatur der Reaktionsmischung.

3.2.4 Versuchsergebnisse

Zeit (min)	Verbrauch 0,01 M $S_2O_3^{2-}$ (cm^3)	$10^3[Br_2]$ (mol dm^{-3})	$\frac{1}{[Br_2]}$ (dm^3 mol^{-1})
0,5	24,5		40,8
4,0	20,3		49,2
8,0	17,7		56,5
11,0	15,8		63,3
15,0	13,7		73,0
19,0	12,6		79,4
22,0	11,7		85,5
28,0	10,6		93,4
35,0	9,0		111,1
45,0	7,6		131,6
55,0	6,7		149,2

Tabelle 6.1

.3.2.5 Behandlung der Ergebnisse

Die Theorie der Titration ist in Abschnitt 4.5.2 beschrieben. Es folgt

$$2\ S_2O_3^{2-} \triangleq J_2 \triangleq Br_2$$

$$2\ \text{mol}\ S_2O_3^{2-} \triangleq 1\ \text{mol}\ Br_2$$

$$2000\ cm^3\ 1\ M\ S_2O_3^{2-} \triangleq 1\ \text{mol}\ Br_2$$

$$1\ cm^3\ 0{,}01\ M\ S_2O_3^{2-} \triangleq \frac{1}{2000} \cdot 0{,}01\ \text{mol}\ Br_2$$

Werden x cm^3 0,01 M $S_2O_3^{2-}$ für die Titration benutzt, ergibt sich

$$x\ cm^3\ 0{,}01\ M\ S_2O_3^{2-} \triangleq \frac{x}{2000} \cdot 0{,}01\ \text{mol}\ Br_2$$

Es werden jedesmal 5 cm^3 Bromlösung pipettiert, die $\frac{x}{2000} \cdot 0{,}01$ mol Brom (Br_2) enthalten.

1000 cm^3 Reaktionsmischung würden $\frac{x}{2000} \cdot 0{,}01 \cdot \frac{1000}{5}$ mol Brom enthalten.

$$= x \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ dm^{-3}$$

$$= x\ \text{mmol}\ dm^{-3}$$

Aus dem Titrationswert kann die Bromkonzentration der Reaktionsmischung direkt gefunden werden.

6.3.3 Kolorimetrisches Verfahren der Bromierung von Allylchlorid

6.3.3.1 Ermittlung der Eichkurve

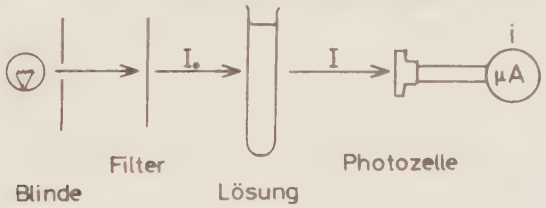
6.3.3.1.1 Feinlernziele

Nach diesem Versuch sollen Schüler in der Lage sein,

1. mit einem Kolorimeter zu arbeiten und
2. eine Eichkurve für eine methalonische Bromlösung zu bestimmen.

6.3.3.1.2 Grundlage der kolorimetrischen Messung

Der Aufbau eines Kolorimeters wird in Abbildung 6.2 gezeigt.



Die Beziehung zwischen der Intensität des Lichts, das durch die farbige Lösung hineintritt, und der Molarität der farbigen Substanz in der Lösung ist durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben.

$$I = I_o \exp(-\varepsilon M l)$$

$$\ln \frac{I_o}{I} = \ln \frac{i_o}{i} = \varepsilon M l$$

$$\log \frac{I_o}{I} = \log \frac{i_o}{i} = \frac{\varepsilon M l}{2,3}$$

I_o und I sind die Intensitäten monochromatischen Lichts gemessen als i_o und i in µA. I_o gilt für das farblose Lösungsmittel, I für die gefärbte Lösung.

M = Molarität der Lösung

l = Dicke der Zelle (Reagenzglasdurchmesser)

ε = der molare Extinktionskoeffizient

Trägt man $\log \frac{I_o}{I}$ gegen M auf, so ist eine Gerade zu erwarten, weil $\frac{\varepsilon l}{2,3}$ konstant ist. Die obige Beziehung gilt nicht für alle Lösungen, deshalb muß eine Eichkurve aufgestellt werden.

6.3.3.1.3 Stand der Literatur

Im Nuffield-Projekt[6] wird das Kolorimeter für die Untersuchung der Kinetik von Reaktionen mit farbigen Substanzen eingesetzt, z.B. für die Jodierung von Aceton und die Permanganat-Oxalat-Reaktion. Die Bromierung eines Alkens in Lösung bietet sich ebenfalls für die kolorimetrische Untersuchung an, da die Farbe des Broms während der Reaktion abnimmt.

6.3.3.1.4 Chemikalien

0,05 M (Br_2) methalonische Bromlösung
Methanol

Geräte

Kolorimeter mit violettem Filter (Firma Hadü: Kat.-Nr. 34 08 44)
µ-Ampermeter
10 Reagenzgläser
2 Reagenzgläser mit gleicher Lichtdurchlässigkeit
2 Büretten

6.3.3.1.5 Durchführung

Es werden 10 Bromlösungen bekannter Molarität hergestellt, indem man vorgegebene Volumina 0,05 M Bromlösung und Methanol - wie in Tabelle 6.2 angegeben - miteinander mischt.
In einem der Reagenzgläser wird mit Methanol ein I_o-Wert eingestellt. Die erste Bromlösung wird in ein 2. Reagenzglas gegeben und der I-Wert ermittelt. Vor jeder I-Messung der anderen Lösungen wird immer wieder der I_o-Wert bestimmt und dann $\log \frac{I_o}{I}$ errechnet. Die Eichkurve ergibt sich aus der Darstellung

$$\log \frac{I_o}{I} \quad \text{(y-Achse) gegen } [Br_2].$$

6.3.2.1.6 Versuchsergebnisse

Temperatur = 20,0 °C; I_o = 30 µA

Volumen 0,05 M Br_2 (cm^3)	Volumen Methanol (cm^3)	$10^3[Br_2]$ (mol dm^{-3})	I (µA)	$\log \frac{I_o}{I}$
0,5	9,5	2,5	15,9	0,276
1,0	9,0	5,0	10,5	0,456
1,5	8,5	7,5	8,3	0,558
2,0	8,0	10,0	6,3	0,678
2,5	7,5	12,5	5,4	0,745
3,0	7,0	15,0	4,4	0,834
3,5	6,5	17,5	3,9	0,886
4,0	6,0	20,0	3,45	0,939
4,5	5,5	22,5	3,1	0,986
5,0	5,0	25,0	2,9	1,015

Tabelle 6.2

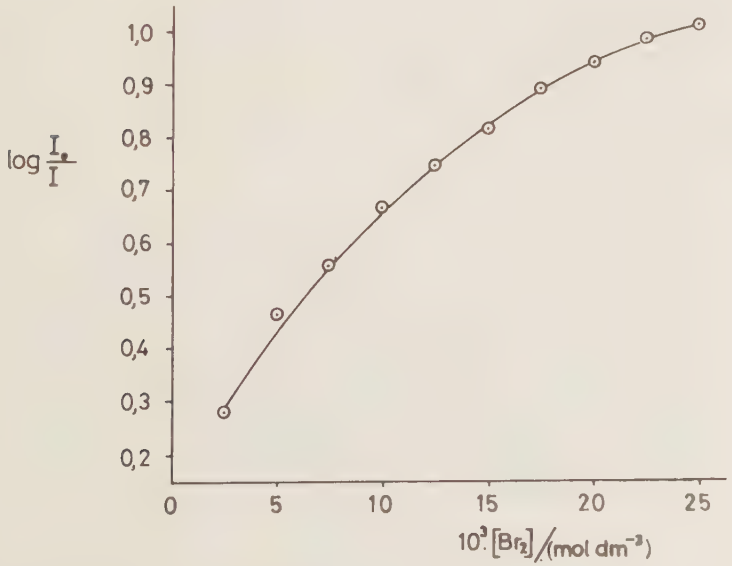


Abb. 6.3

6.3.3.2 Bromierung von Allylchlorid

6.3.3.2.1 Feinlernziele

Nach diesem Versuch sollen Schüler in der Lage sein,

1. in bestimmten Zeitintervallen $\log \frac{I_0}{I}$-Werte zu ermitteln und mit Hilfe der Eichkurve die dazugehörigen Bromkonzentrationen zu finden und
2. aus den Ergebnissen die Reaktionsordnung zu bestimmen.

6.3.3.2.2 Chemikalien

0,05 M methanolische Bromlösung
0,05 M methanolische Allylchloridlösung
Beide Lösungen sind 0,2 M an Natriumbromid

Geräte

Kolorimeter mit violettem Filter
µ-Ampermeter
Stoppuhr
2 Reagenzgläser
2 Reagenzgläser mit gleicher Lichtdurchlässigkeit
5 cm^3 Pipette mit Peleus-Ball

6.3.3.2.3 Durchführung

5 cm^3 Allylchloridlösung werden in ein Reagenzglas pipettiert und das gleiche Volumen der Bromlösung in ein anderes; mit reinem Methanol wird der I_0-Wert bestimmt. Allylchlorid- und Bromlösung werden zusammen gegeben und die Zeit aufgeschrieben. Nach entsprechenden Zeitintervallen werden der I_0-Wert und die I-Werte für das Methanol, bzw. die Reaktionsmischung, im Kolorimeter bestimmt. Die Versuchstemperatur wird gemessen und die Ergebnisse tabellarisch festgehalten. Man bestimmt die $\log \frac{I_0}{I}$-Werte und entnimmt die entsprechenden Bromkonzentrationen aus der Eichkurve.

6.3.3.2.4 Versuchsergebnisse

Temperatur = 20,0 °C; I_o = 30 µA

Zeit (min)	I (µA)	$\log \frac{I_o}{I}$	10^3 $[Br_2]$ (mol dm^{-3})	$\frac{1}{[Br_2]}$ ($dm\ mol^{-1}$)
1	3,0	1,000	23,66	42,25
5	3,4	0,946	20,25	49,38
10	3,8	0,909	18,33	54,54
15	4,2	0,854	16,16	61,85
20	4,7	0,805	14,33	69,76
25	5,15	0,765	12,83	77,92
30	5,45	0,741	11,91	83,92
35	5,9	0,706	10,83	92,31
41	6,3	0,678	10,01	99,99
45	6,7	0,651	9,16	109,09
50	6,7	0,638	8,75	114,28
55	7,25	0,617	8,33	120,05
60	7,6	0,596	7,66	130,40

Tabelle 6.3

Die Beziehung zwischen $\frac{1}{[Br_2]}$ und Zeit bei 20,0 °C zeigt Abb. 6.7.

6.3.4 Behandlung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen können nach zwei Verfahren ausgewertet werden.

6.3.4.1 Erste Methode

1. In einer Graphik wird $[Br_2]$ (y-Achse) gegen die Zeit aufgetragen. Abb. 6.4 zeigt die Ergebnisse aus Tabelle 6.1 .

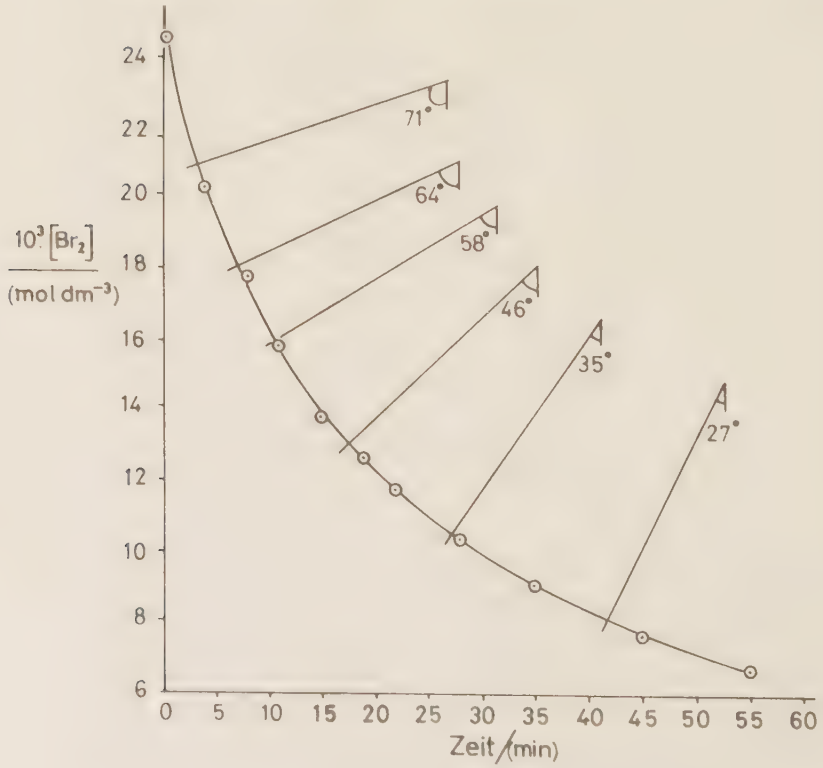
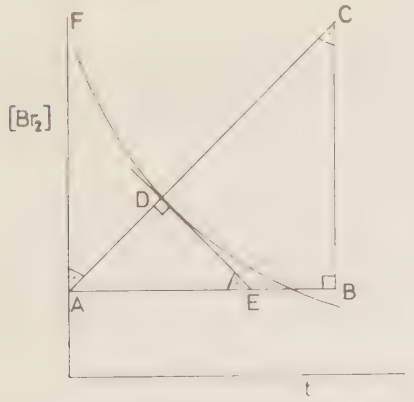


Abb. 6.4

2. An die Kurve werden zu bestimmten $[Br_2]$-Werten Tangenten angelegt. Die Steigung ergibt die Reaktionsgeschwindigkeit: $-\frac{d[Br_2]}{dt}$

Der Fehler, der durch das Zeichnen der Tangenten entsteht, wird folgendermaßen verringert: ein kleiner Spiegel wird rechtwinklig auf das Millimeterpapier gestellt, so daß seine untere Kante ungefähr auf der Normalen liegt, die durch den Tangentenpunkt geht. Dann sieht man von oben so auf Spiegel und Kurve, daß im Spiegel nur einige Millimeter der Kurve zu sehen sind. Der Spiegel wird nun so lange ausgerichtet, bis das Spiegelbild und das Kurvenstück eine Gerade ergeben. Die Spiegelkante liegt dann auf der Normalen, die durch einen Bleistiftstrich an der Spiegelkante gezeichnet werden kann.



Dreieke ABC und ADE
sind ähnlich;
DAE ist gemeinsam;
$A\hat{D}E = A\hat{B}C$
Es folgt $A\hat{E}D = A\hat{C}B$
$A\hat{C}B = C\hat{A}F$

Abb. 6.5

Der Spiegel wird in dem gefundenen Schnittpunkt um 180° gedreht, und nach dem gleichen Verfahren eine 2. Normale in dem Punkt ermittelt. Die beiden Normalen sollen zusammenfallen oder dicht beieinander liegen. Der spitze Winkel, den die Normale mit der y-Achse bildet, entspricht der Steigung der Tangente (Abb. 6.5).

Für den Absolutwert der Steigung müssen die Einheiten auf der x- und y-Achse berücksichtigt werden. Im angeführten Beispiel werden die Tangenzwerte mit $3 \cdot 10^{-4}$ multipliziert (Tabelle 6.4).

Steigungswinkel	Tangens des Winkels	$10^3 \frac{d[Br_2]}{dt}$ (mol dm^{-3} min^{-1})	$10^3[Br_2]$ (mol dm^{-3})	$10^6[Br_2]^2$ (mol dm^{-3})^2
71	2,90	0,87	21	441
64	2,05	0,62	16	324
58	1,60	0,48	16	256
46	1,04	0,31	13	169
35	0,70	0,21	10,5	110
27	0,51	0,15	8	64

Tabelle 6.4

3. Graphisch wird untersucht, ob die so ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit von $[Br_2]$ bzw. $[Br_2]^2$ abhängt. In Abb. 6.6 werden die Steigungen (Reaktionsgeschwindigkeit) gegen $[Br_2]$ und $[Br_2]^2$ aufgetragen.

d.h. für eine Reaktion 1. Ordnung: $$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k\,[Br_2] \qquad (6.5)$$

für eine Reaktion 2. Ordnung: $$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k'[Br_2]^2 \qquad (6.6)$$

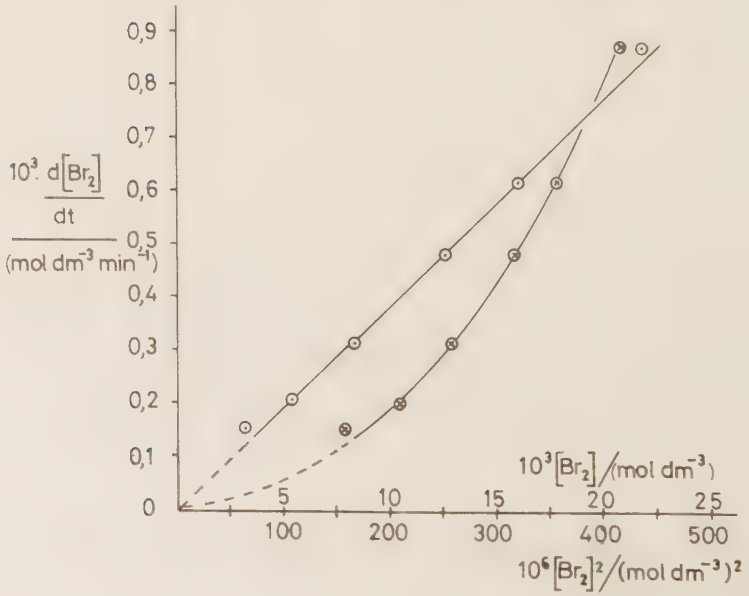


Abb. 6.6

Nur die 2. Beziehung (Reaktion 2. Ordnung) ergibt eine Gerade, deren Steigung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k') ist.

$$k' = \frac{\frac{0,8}{10^3}}{\frac{426}{10^6}} \quad \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2}$$

$$\mathbf{k'} = 1,88 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

6.3.4.2 Zweite Methode

Es werden nach einem Standardverfahren die mathematischen Gleichung für Reaktionen 1. und 2. Ordnung abgeleitet.
Von Gl. 6.5 für eine Reaktion 1. Ordnung gilt

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k\,[Br_2]$$

Eine solche Differentialgleichung kann durch Trennung der Veränderlichen und anschließender Integration lösen:

$$\int \frac{d[Br_2]}{[Br_2]} = -k\int dt \qquad \left(\text{Standardintegral: } \int \frac{dx}{x} = \ln x + c\right)$$

$$\ln [Br_2] = -kt + c \qquad c \text{ ist eine Konstante}$$

Die Integrationskonstante ergibt sich aus den Randbedingungen; für $t = 0$, $[Br_2]$ ist die Anfangskonzentration $[Br_2]_o$

$$c = \ln [Br_2]_o$$

$$\ln [Br_2] = -kt + \ln [Br_2]_o$$

$$\log [Br_2] = -\frac{kt}{2,3} + \log [Br_2]_o$$

Es wird $\log [Br_2]$ gegen Zeit (t) aufgetragen. Wenn die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft, findet man eine Gerade.

Von Gl. 6.6 für eine Reaktion 2. Ordnung:

$$-\frac{d\,[Br_2]}{dt} = k'\,[Br_2]^2$$

$$\int \frac{d\,[Br_2]}{[Br_2]^2} = -k'\int dt \qquad \left(\text{Standardintergral: } \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + c\right)$$

$$\frac{1}{[Br_2]} = k't + c$$

Für $t = 0$, $c = \frac{1}{[Br_2]_o}$ und $\frac{1}{[Br_2]} = k\,t + \frac{1}{[Br_2]_o}$

Es wird $\frac{1}{[Br_2]}$ gegen Zeit (t) aufgetragen. Wenn die Reaktion nach

6.4 Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur

6.4.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein,

1. den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen und
2. aus der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie zu berechnen.

6.4.2 Theorie

1889 erkannte Arrhenius aufbauend auf den Arbeiten von van't Hoff, Guldberg und Waage folgende Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) und der Temperatur:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (6.10)$$

Wobei A und E als unabhängige Temperaturkonstanten definiert und für die Reaktion charakteristisch sind. T ist die absolute Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante ($8{,}31 \cdot 10^{-3}$ kJ K^{-1} mol^{-1}). $\frac{E}{RT}$ ist dimensionslos, so daß E die gleichen Einheiten hat wie RT (kJ mol^{-1}) und als Aktivierungsenergie der Reaktion bezeichnet wird. A besitzt die gleichen Dimensionen wie die Geschwindigkeitskonstante. Die Gleichung kann experimentell geprüft werden. Dazu wird sie logarithmiert:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \qquad (6.11)$$

Die k-Werte werden experimentell ermittelt und ln k gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer Geraden. Aus der Steigung der Geraden erhält man die Aktivierungsenergie (E).

6.4.3 Durchführung

Der Versuch wird nach dem titrimetrischen Verfahren bei 10 über bzw. 10 °C unter Raumtemperatur durchgeführt.

6.4.4 Versuchsergebnisse

Abb. 6.7 zeigt für die Allylchlorid-Brom-Reaktion nach der Titrationsmethode bei 35.0, 24.1 und 15.5 °C und nach der Kolorimetermethode bei 20.0 °C eine Reaktion 2. Ordnung.

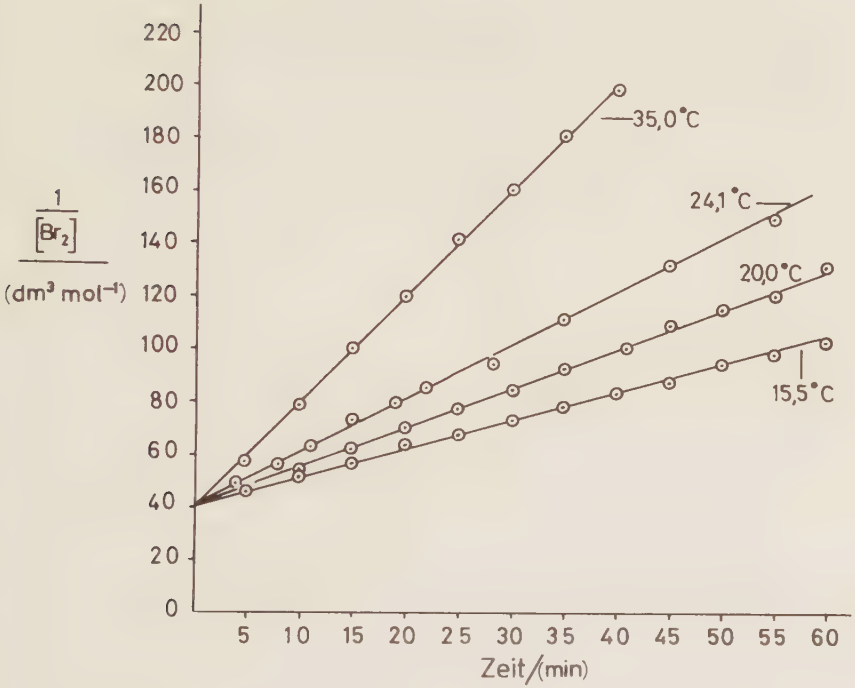


Abb. 6.7

Die Geschwindigkeitskonstanten werden aus den Steigungen der Geraden bestimmt (Tabelle 6.4).

T (°C)	T (K)	$\frac{10^3}{T}$ (K^{-1})	k ($dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}$)	ln k
15,5	288,5	3,466	1,10	0,095
20,0	293,0	3,413	1,50	0,405
24,1	297,1	3,366	2,06	0,723
35,0	308,0	3,247	4,00	1,386

Literaturwert: $k = 2{,}20\ dm^3\ min^{-1}\ mol^{-1}$ bei 25 °C [7]

Tabelle 6.5

Wenn Gl. 6.11 gilt, muß die Darstellung ln k gegen $\frac{1}{T}$ eine Gerade ergeben. Die Steigung der Geraden ist $-\frac{E}{R}$.

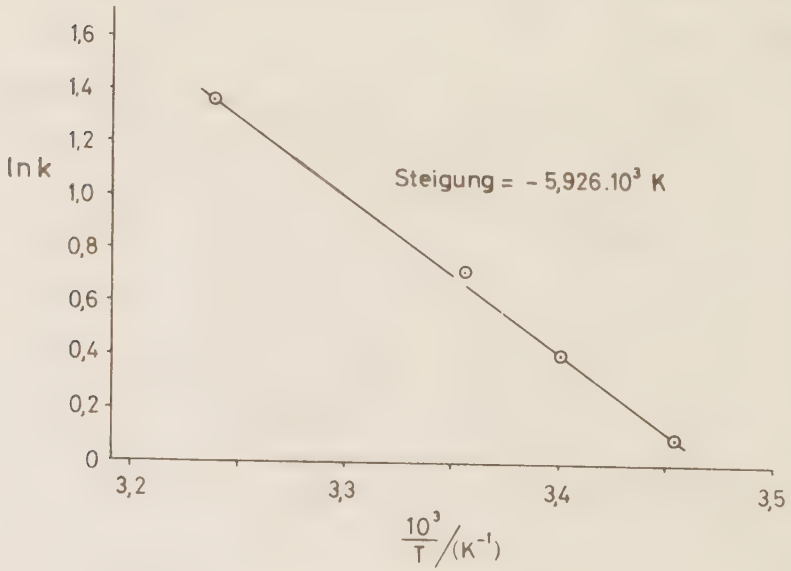


Abb. 6.8 Bestätigung der Arrhenius-Gleichung

Daraus läßt sich die Aktivierungsenergie für die Bromierung von Allylchlorid in methanolischer Lösung berechnen:

$$\text{Steigung} = -\frac{E}{R} = -5{,}926 \cdot 10^3\ K$$

$$E = 5{,}926 \cdot 10^3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^{-3}\ kJ\ mol^{-1}$$

$$E = 49{,}24\ kJ\ mol^{-1}$$

6.5 Zum Einsatz der Versuche im Unterricht

In diesem Abschnitt werden die Schüler über die Betrachtung allgemeiner Konzentration-Zeit-Diagramme in die Reaktionskinetik eingeführt.

Für eine irreversible Reaktion

$$A + B \longrightarrow C + D$$

läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit während des Versuchs über die Konzentrationsmessung eines der Reaktionspartner A, B, C oder D in vorgegebenen Zeitintervallen bestimmen. Trägt man die Konzentrationen der Ausgangs- und entstehenden Stoffe gegen die Zeit auf, erhält man in den meisten Fällen folgende Kurven:

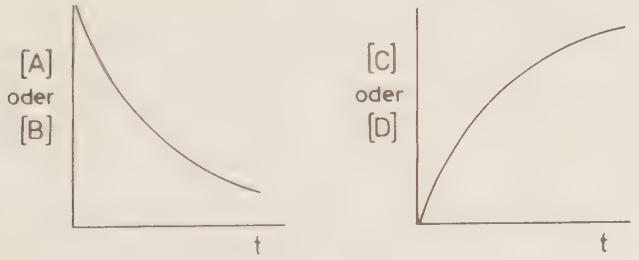


Abb. 6.9

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Konzentration der Ausgangsstoffe bzw. Endprodukte entspricht der Steigung zu diesem Zeitpunkt. In diesem Fall, wenn Ausgangsstoffe und Produkte im Molverhältnis 1:1:1:1 vorhanden sind, gilt:

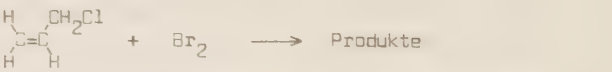
$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Konzentrationseinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Stöchiometrie der Gleichung, d.h. von dem molaren Verhältnis, abhängt, sondern nur experimentell ermittelt werden kann. Ein Vergleich der stöchiometrischen Gleichung mit den Ausdrücken für die Reaktionsgeschwindigkeit kann dies veranschaulichen (Tabelle 6.6).

Stöchiometrische Gleichung	Experimentell ermittelte Ausdrücke der Reaktionsgeschwindigkeit
$H_2 + J_2 \longrightarrow 2HJ$	$k\,[H_2][J_2]$
$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	$\frac{k\,[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$
$S_2O_8^{2-} + 2J^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + J_2$	$k[J^-][S_2O_8^{2-}]$
$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow S + SO_2 + H_2O$	$\frac{k[S_2O_3^{2-}][H^+]}{1 + k'[H^+]}$
$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$	$k\,[H^+]^2[BrO_3^-][Br^-]$

Tabelle 6.6

Der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Reaktionsmechanismus bestimmt. Wenn die Reaktion eine Anzahl von Schritten durchläuft, dann bestimmt der langsamste Schritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Umgekehrt erhält man aus dem experimentell ermittelten Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit Auskunft über den Reaktionsmechanismus.
Für die Allylchlorid-Bromreaktion



wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Änderung der Bromkonzentration mit der Zeit bestimmt, d.h.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = -\frac{d[Br_2]}{dt}$$

Es ist notwendig die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der Reaktionspartner zu finden.

Folgende einfachen Beziehungen werden vorgeschlagen:

$$-\frac{d\ Br_2}{dt} \sim [Br_2] \quad (6.12)$$

$$\sim [\text{Allylchlorid}] \quad (6.13)$$

$$\sim [Br_2]^2 \quad (6.14)$$

$$\sim [\text{Allylchlorid}]^2 \quad (6.15)$$

$$\sim [Br_2]^1\,[\text{Allylchlorid}]^1 \quad (6.16)$$

Nach Definition ergibt sich die Ordnung einer Reaktion aus der Summe der Hochzahlen der Konzentrationen. So sind die Beziehungen 6.12 und 6.13 für Reaktionen 1. Ordnung und 6.14, 6.15 und 6.16 für Reaktionen 2. Ordnung.

Wenn die Anfangskonzentrationen von Brom und Allylchlorid gleich sind und sie im molaren Verhältnis miteinander reagieren, bleiben die Brom- und Allylchloridkonzentrationen während des Versuchs gleich. So ist es in den schon beschriebenen Versuchen nicht möglich, zwischen Gl. 6.12 und 6.13 und 6.14, 6.15 und 6.16 zu unterscheiden. Es ist nur eine Aussage über die Ordnung der Reaktion zu machen, d.h.

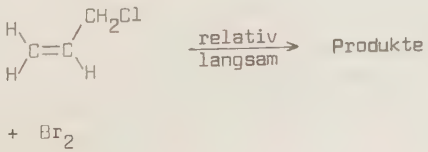
$$\text{entweder} \quad -\frac{d[Br_2]}{dt} = k\,[Br_2]$$

$$\text{oder} \quad -\frac{d[Br_2]}{dt} = k'[Br_2]^2$$

Die kinetischen Versuche zeigen, daß die Bromierung von Allylchlorid nach 2. Ordnung verläuft. Gl. 6.16 gibt die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Ausgangsstoffe genau wieder.

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k\,[Br_2][\text{Allylchlorid}]$$

Daraus ergibt sich, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt jeweils ein Brom- und ein Allylchloridmolekül miteinander reagieren.



Der Wert der Konstante k ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Vergleich der k-Werte[7] für die Bromierung anderer Allylverbindungen in Methanol zeigt Tabelle 6.7.

Alken	Seitenkette X	k (25 °C) ($dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}$)	Relative Geschwindigkeit gegenüber Äthen
	$-CH_3$	1840	58
	-H	31,25*	1
$C=C^{X}$	$-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	9,03	0,28
	$-CH_2Cl$	2,20	0,07
	$-CH_2Br$	1,15*	0,04
	$-CH_2-CN$	0,87	0,03

(* geschätzte Werte aus graphischen Daten[8])

Tabelle 6.

Aus Tabelle 6.7 kann entnommen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Substituent X beeinflußt wird.
Für den Mechanismus der Bromierung der Alkene wird als 1. Schritt ein elektrophiler Angriff des Brommoleküls auf das elektronenreiche Zentrum der C=C-Doppelbindung angenommen. Ist der Substituent X eine elektronenanziehende Gruppe, so ist der elektrophile Angriff des Brommoleküls auf die Doppelbindung erschwert und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kleiner, als wenn X ein Elektronendonator ist.
Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstante für Äthen (X = H) mit der von Propen ($X = CH_3$), so ist k bei Propen ungefähr 60mal größer. Dies deutet darauf hin, daß die CH_3-Gruppe ein Elektronendonator ist, d.h. sie drückt Elektronen in Richtung der Doppelbindung und verursacht dadurch einen positiven induktiven (+I) Effekt.
Die Geschwindigkeitskonstanten von Propen ($X = CH_3$) und Allylchlorid ($X = CH_2Cl$) werden ebenfalls verglichen. In diesem Fall verringert das Chloratom erheblich die Geschwindigkeitskonstante. Das Chloratom entzieht der Doppelbindung die Elektronen, d.h. es übt einen negativen induktiven Effekt (-I) aus. Ein Bromatom bzw. eine CN-Gruppe zeigt den gleichen Effekt.

7 Malein- und Fumarsäure als Stereoisomere

7.1 Groblernziele

1. Aus dem Ergebnis von potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen ableiten, daß Maleinsäure cis-konfiguriert ist.
2. Die D, L- und meso-Isomeren der Dibrombernsteinsäure durch Bromierung von Malein- bzw. Fumarsäure herstellen.
3. D, L-Dibrombernsteinsäure partiell in die optisch aktiven Bestandteile zerlegen.
4. Aus den Ergebnissen der Versuche in Kapitel 4, 5, 6 und 7 einen Mechanismus für die Bromaddition an C=C-Doppelbindungen vorschlagen.
5. Die Energieänderungen des Systems bei der Bromierung von Alkenen darstellen.

7.2 Struktur des Kapitels

Experiment

Potentiometrische und konduktometrische Titrationen von Malein- und Fumarsäuren

Theorie

Vergleich der enthaltenen Kurven mit denen, die typisch für schwache Säuren sind. An Hand der Leitfähigkeitskurve von Maleinsäure ein saures Salz als Zwischenprodukt postulieren und damit die Maleinsäure als cis-Isomeres festlegen.

Bromierung von Malein- und Fumarsäure - Identifizierung der Reaktionsprodukte durch Schmelzpunkte und Molmassen

↓

Partielle Trennung der optischen Antipoden der Bromierung von Maleinsäure

Die experimentellen Ergebnisse werden als trans-Additionen von Brom an C=C-Doppelbindungen gedeutet

↓

Aus den experimentellen Ergebnissen der Kapitel 4, 5, 6 und 7 wird der Mechanismus für die Bromaddition an Alkene abgeleitet, die Energieänderungen während der Reaktion betrachtet und in einem Energiediagramm dargestellt

7.3 Potentiometrische und konduktometrische Titrationen von Fumar- und Maleinsäure

7.3.1 Feinlernziele

Nach der Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein,

1. potentiometrische und konduktometrische Titrationen durchzuführen und die Äquivalenzpunkte zu erkennen,
2. die Maleinsäurekurven durch ein saures Salz als Zwischenprodukt, daß durch Säure-Base-Reaktion nach Brönsted gebildet wird, zu erklären,
3. die unterschiedlichen Kurven der Malein- und Fumarsäure durch cis-trans-Anordnung der Carboxylgruppen zu deuten.

7.3.2 Theorie zu den Versuchen

Wenn die Elektroden nicht polarisierbar sind, gilt das Ohmsche Gesetz auch für Lösungen. Der durch den Leiter fließende Strom I ist der Spannung U (Volt) direkt und dem Widerstand R (Ω) umgekehrt proportional.

$$I = \frac{U}{R}$$

Die Leitfähigkeit C (Ω^{-1}) einer Lösung ist reziprok zum Widerstand.

$$C = \frac{1}{R}$$

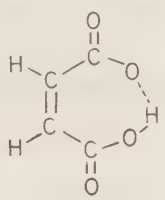
Aus dem Ohmschen Gesetz folgt:

$$I = UC$$

Bei dem Versuch kann ein Leitfähigkeitsmeßgerät, das direkt in Ω^{-1} geeicht ist, oder eine Leitfähigkeitszelle nach Abb. 7.1, in der der Strom gemessen wird, verwendet werden.
Letztere besteht aus einem 100 cm^3-Erlenmeyerkolben mit seitlicher Öffnung, in der ein Gummistopfen mit zwei Kohleelektroden eingeführt ist. Die Zelle wird wie gezeigt in den Stromkreis gebracht.

7.3.3 Stand der Literatur

Im Nuffield-Programm[1] werden konduktometrische Titrationen von starken und schwachen Säuren mit Basen im Zusammenhang mit der Behandlung der Brönsted-Theorie durchgeführt. Die erhaltenen Titrationskurven sind für Schüler einleuchtender als die entsprechenden pH-Kurven, weil die Änderung der Leitfähigkeit in direktem Zusammenhang mit der Konzentration der Ionen oder ungespaltenen Moleküle in der Lösung steht. Die Leitfähigkeitstitration von Maleinsäure mit einer starken Base ist von besonderem Interesse, weil aus der Titrationskurve das Maleinsäure-Anion mit der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung hergeleitet werden kann. Dieses Zwischenprodukt wird als Beispiel angeführt[2], um die Bedeutung der Molekülstruktur für die Bildung von Wasserstoffbrücken zu demonstrieren. Fumarsäure kann keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbilden. In diesem Projekt wird allerdings kein Bezug auf Experimente genommen. In der Schulliteratur werden Leitfähigkeitstitrationen von Maleinsäure nicht beschrieben.



Die Struktur des Maleinsäure-Anions ist mit Hilfe physikalischer Methoden, z.B. IR-Spektroskopie[3] und Röntgenstrukturanalyse[4] untersucht worden. Danach soll Wasserstoff im festen Zustand symmetrisch zwischen den beiden Sauerstoffatomen angeordnet sein, für wässrige Lösung nimmt man eine unsymmetrische Wasserstoffbrückenbildung an[5].

7.3.4 Chemikalien

0,05 M Fumarsäurelösung
0,05 M Maleinsäurelösung
0,10 M Natronlauge

Geräte

Für die pH-Titration:
pH-Meter und Elektrode
Bürette
5 cm^3 und 10 cm^3 Pipette
100 cm^3 Becherglas
Magnetrührer und Magnet

Für die potentiometrische Titration:
Bürette
5 cm^3 und 10 cm^3 Pipette
entweder Leitfähigkeitsmeßgerät mit Zelle
Magnetrührer
100 cm^3 Becherglas
2 Kabel
oder Leitfähigkeitstitrationskolben
Amperemeter
3 Kabel
6 V Wechselstromspannung

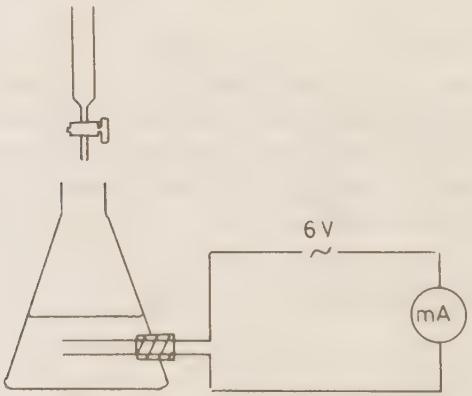


Abb. 7.1

7.3.5 Durchführung

Die Titrationen werden so durchgeführt, daß man nacheinander sowohl die Säure als auch die Base vorlegt.

7.3.5.1 Titration mit Base

In einem 100 cm^3 Becherglas bzw. Erlenmeyerkolben werden ca. 40 cm^3 Wasser vorgelegt und 10 cm^3 0,05 M Malein- bzw. Fumarsäurelösung hineinpipettiert. Der Meßwert wird abgelesen. Man gibt portionsweise 0,5 cm^3 0,1 M Natronlauge hinzu und notiert jeweils die Anzeigen am Meßgerät. Vor jeder Ablesung muß gut gerührt werden. Wenn 15 cm^3 Natronlauge hinzugefügt worden sind, wird der Versuch beendet. Die Meßergebnisse werden, wie in Abb. 7.2 und 7.4 gezeigt, graphisch dargestellt.

7.3.5.2 Titration mit Säure

5 cm^3 0,1 M Natronlauge werden zu etwa 40 cm^3 Wasser in ein Becherglas bzw. einen Erlenmeyerkolben pipettiert. Der Meßwert wird abgelesen. Man verfährt dann wie unter 7.3.5.1 angegeben. Die Ergebnisse zeigen Abb. 7.3 und Abb. 7.5 .

7.3.6 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen sind in folgenden Abbildungen festgehalten.

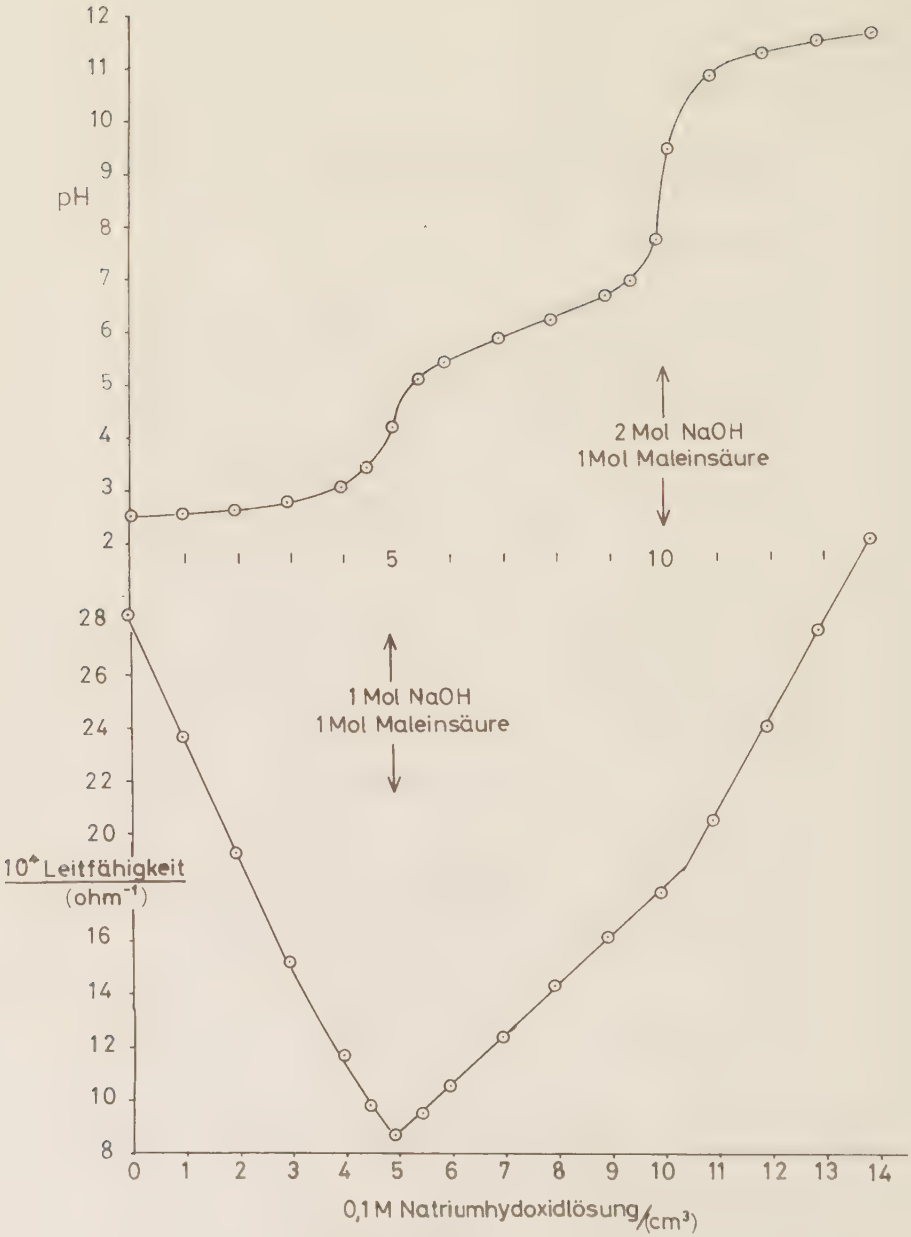


Abb. 7.2 Maleinsäure vorgelegt und mit Natronlauge titriert

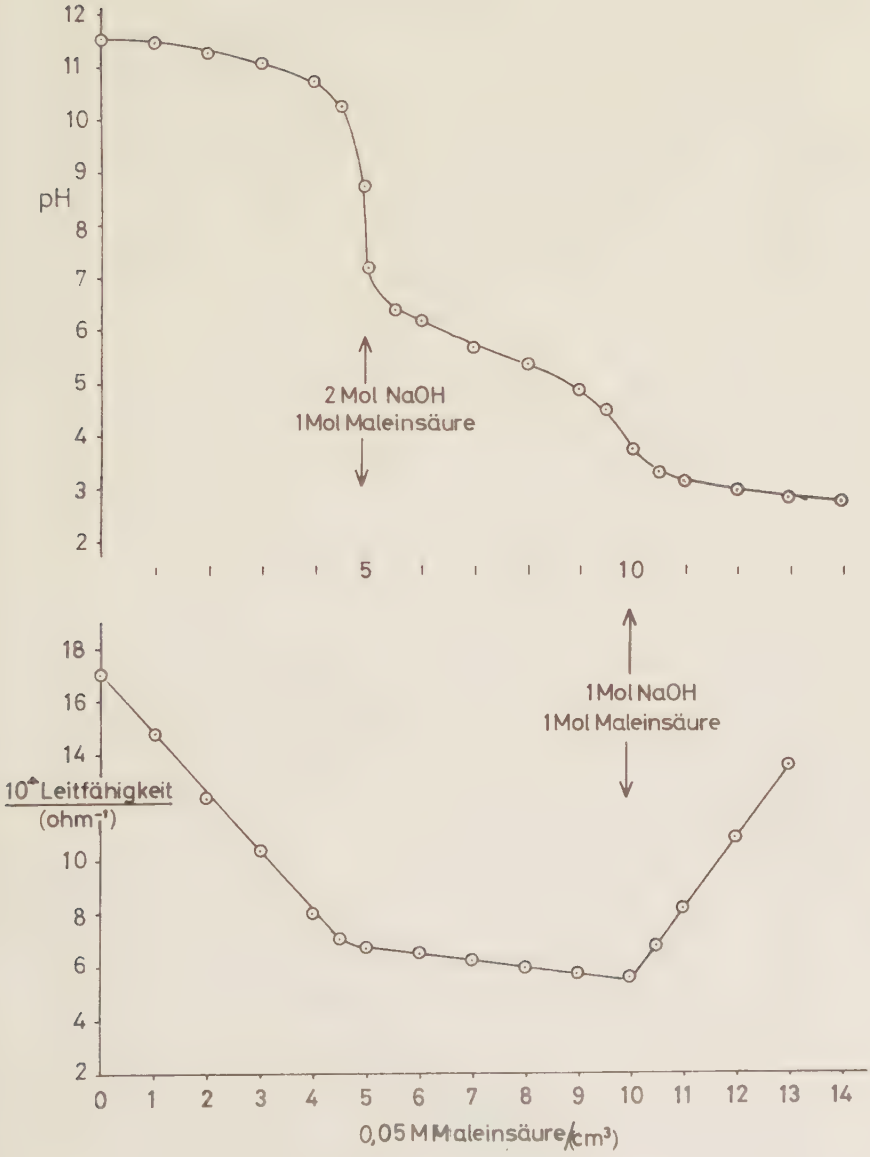


Abb. 7.3 Natronlauge vorgelegt und mit Maleinsäure titriert

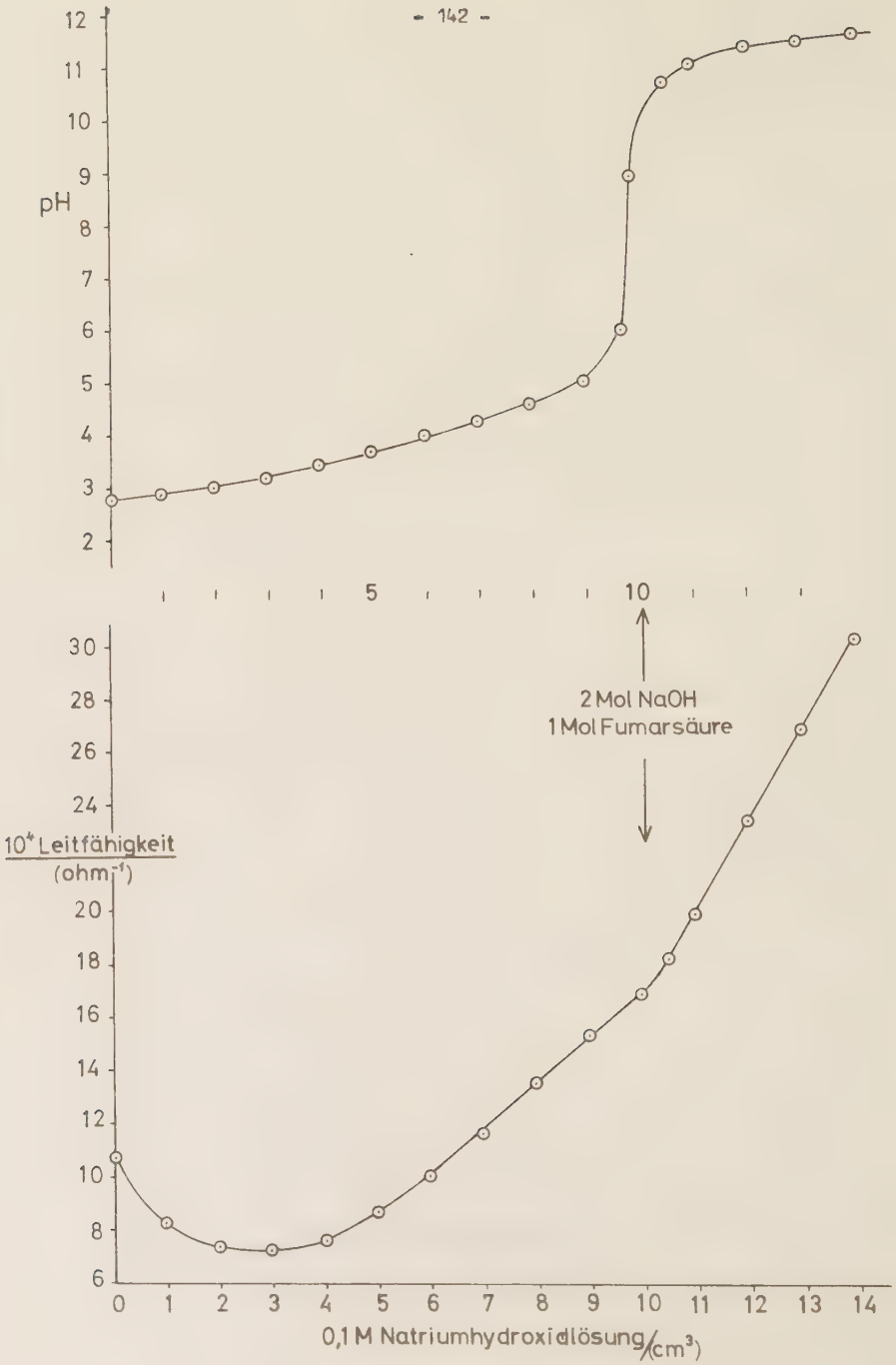


Abb. 7.4 Fumarsäure vorgelegt und mit Natronlauge titriert

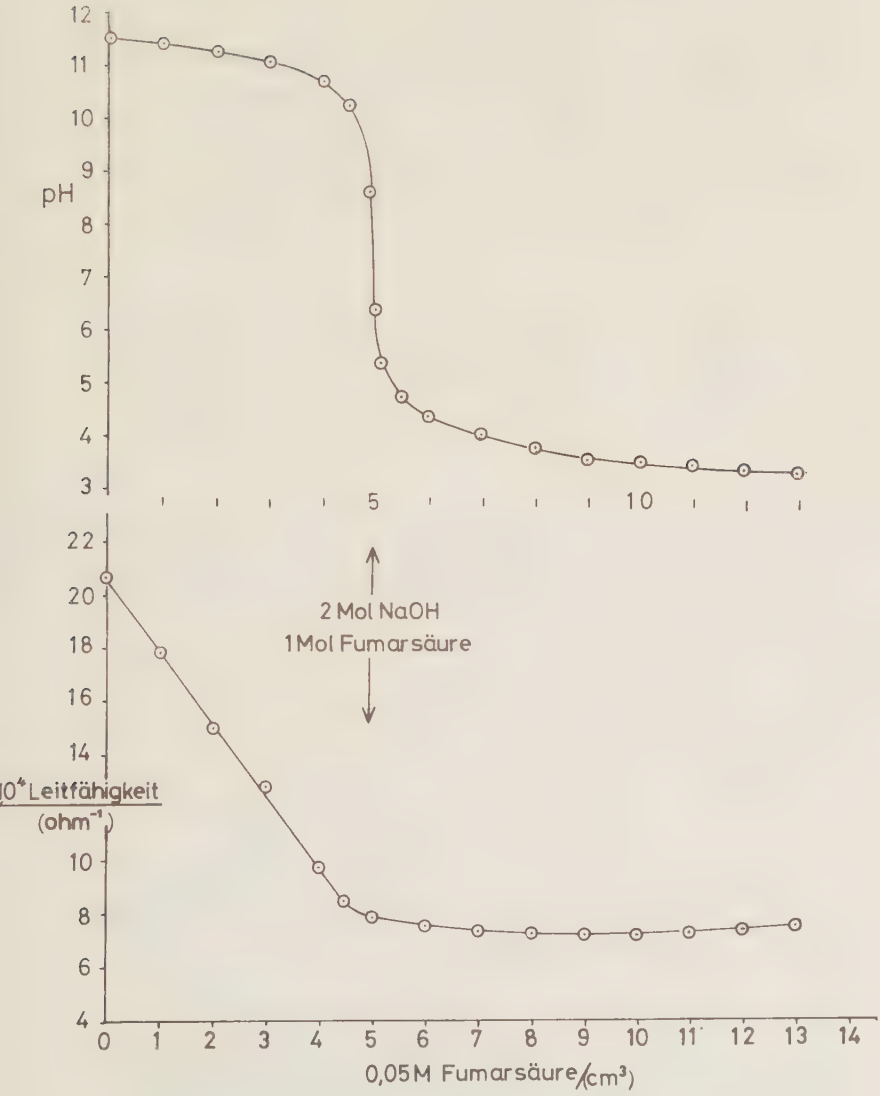


Abb. 7.5 Natronlauge vorgelegt und mit Fumarsäure titriert

7.3.7 Einsatz im Unterricht

Die vorgesehenen Untersuchungen an Malein- und Fumarsäure sind im Unterricht erst dann sinnvoll, wenn die Schüler typische Titrationskurven nach Abb. 7.6 interpretieren können:

- die pH-Kurven zeigen am Äquivalenzpunkt einen Sprung
- bei den Leitfähigkeitskurven wird der Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt zweier Geraden gefunden

Der Verlauf der Geraden vor und nach dem Äquivalenzpunkt soll mit Hilfe der Brönsted-Theorie gedeutet werden können.

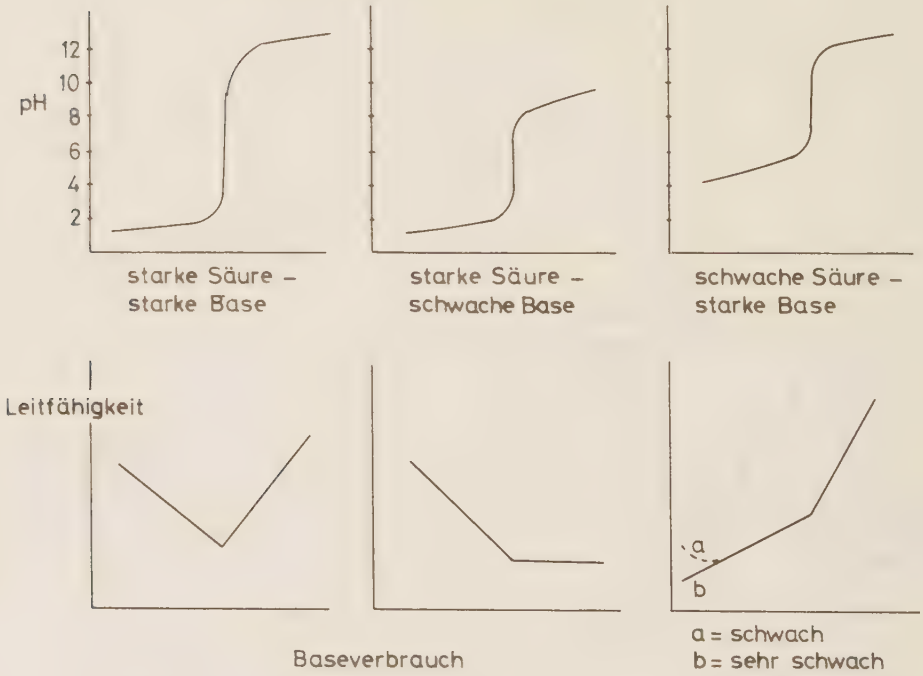


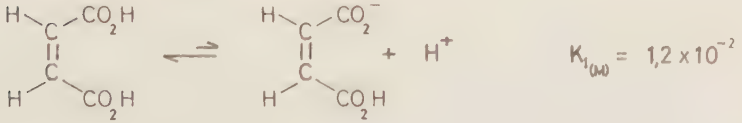
Abb. 7.6

Malein- und Fumarsäure wurden ausgewählt, weil an ihnen die auch historisch bedeutsamen Untersuchungen der Stereochemie ihrer Bromierung nachvollzogen werden können. In diesem Zusammenhang sind auch die Untersuchungen mit Kaliumpermanganat interessant. Der Unterschied in der Struktur von Malein- und Fumarsäure spiegelt sich in vielen physikalischen Eigenschaften wieder.

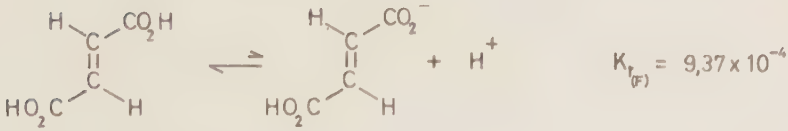
	Fumarsäure	Maleinsäure
Schmelzpunkt (°C)	289	130
Löslichkeit (g in 100 g Wasser um 25 °C)	0,70	78,8
Dichte (g cm^{-3})	1,638	1,590
Verbrennungswärme (kJ mol^{-1})	1338	1364
Dissoziationskonstante : K_1	$9,57 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
K_2	$4,13 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 7.1

Der große Unterschied in der 1. und 2. Dissoziationskonstanten ist direkt von der strukturellen Anordnung der Carboxylgruppen in dem Molekül abhängig. Ein Vergleich der 1. Dissoziationskonstanten von Malein- und Fumarsäure zeigt, daß Maleinsäure gegenüber Fumarsäure 12,5mal stärker ist.



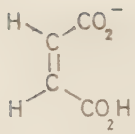
$$K_{1(M)} = 1,2 \times 10^{-2}$$



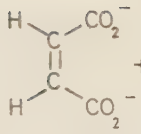
$$K_{1(F)} = 9,37 \times 10^{-4}$$

$$\frac{K_{1(M)}}{K_{2(F)}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{9,37 \cdot 10^{-4}} = 12,5$$

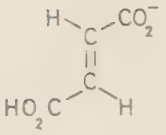
Ein Vergleich der 2. Säure-Dissoziationskonstanten zeigt jedoch, daß die Bedingungen gerade umgekehrt sind; schon der K_2-Wert für die Fumarsäure ist klein, der Wert für Maleinsäure ist noch kleiner, und zwar 145mal.



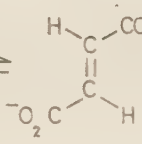
$$\rightleftharpoons$$



$$+ \; H^+ \qquad K_{2_{(M)}} = 6{,}0 \times 10^{-7}$$



$$\rightleftharpoons$$

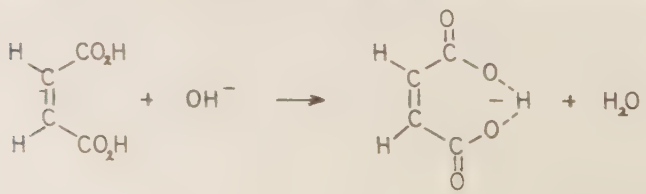


$$+ \; H^+ \qquad K_{2_{(F)}} = 4{,}13 \times 10^{-5}$$

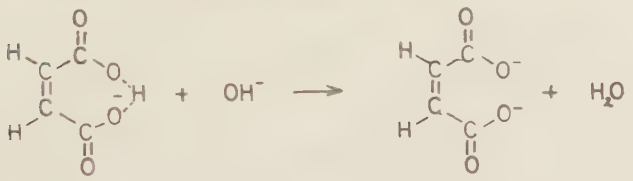
$$\frac{K_{2(M)}}{K_{2(F)}} = \frac{6{,}0 \cdot 10^{-7}}{4{,}13 \cdot 10^{-5}} = 1{,}45 \cdot 10^{-2}$$

Das wird dadurch erklärt, daß Maleinsäure (im Vergleich zur Fumarsäure) das 1. Wasserstoffion leicht an eine Base abgibt, während das 2. nur sehr widerwillig abgespalten wird. Mit anderen Worten, das Maleinsäure-Anion ist eine sehr schwache Säure. Damit Schüler die räumlichen Voraussetzungen erkennen, unter denen sich dieses Ion ausbilden kann, sollten sie das Ion im Modell aufbauen. Das zweite saure Wasserstoffatom wird durch eine Extrabindung am sauren Maleation festgehalten.

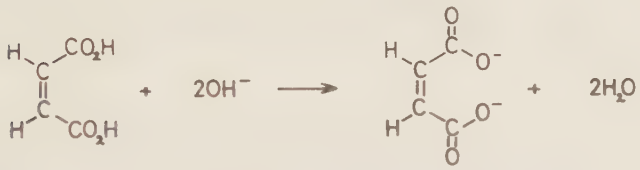
Die Kurven7.2, die sich aus der Titration von Maleinsäure mit Natronlauge ergeben, sollen folgendermaßen interpretiert werden: Aus dem Vergleich der Kurventeile bis zu einem ersten Äquivalenzpunkt mit den typischen Titrationskurven nach Abb. 7.6 wird gefolgert, daß Maleinsäure eine mittelstarke Säure ist. Danach verhält sie sich wie eine schwache Säure. Das Kurvenbild gleicht dem Ergebnis der Titration einer Mischung von starker und sehr schwacher Säure. Die leichte Abspaltung des ersten Wasserstoffions wird mit Hilfe des schon erwähnten sauren Maleations erklärt.



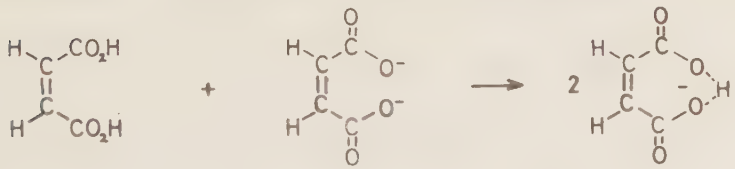
Den zweiten Äquivalenzpunkt beschreibt die folgende Gleichung:



Die Kurven 7.3, die sich aus der Titration von Natronlauge mit Maleinsäure ergeben, werden folgendermaßen interpretiert: Dem ersten Äquivalenzpunkt entspricht die Umwandlung der Maleinsäure in Maleat.



Nach dem ersten Äquivalenzpunkt sinkt die Leitfähigkeit: Der zweite Äquivalenzpunkt wird durch die Umwandlung des Maleats in das Maleinsäure-Anion nach der folgenden Gleichung beschrieben:



Die Kurven 7.4, die sich aus der Titration von Fumarsäure mit Natronlauge ergeben, sind typisch für Titrationen von schwachen Säuren mit starken Basen. Es gibt nur <u>einen</u> Äquivalenzpunkt. Es mag jedoch überraschen, daß die Leitfähigkeit zu Beginn der Titration zunächst absinkt, ein Minimum durchläuft und dann linear bis zum Äquivalenzpunkt ansteigt. Diese Erscheinung findet folgende Erklärung: Fumarsäure dissoziiert in wässriger Lösung teilweise:

Für die Leitfähigkeit dieser Lösung sind die Fumarsäure-Anionen und vor allem die Protonen verantwortlich. Nach Zugabe von Natronlauge sind Protonen, Natrium- und Fumarsäure-Anionen in der Lösung.

Durch die Fumarsäure-Anionen wird die Dissoziation der Fumarsäure zurückgedrängt, damit vermindert sich die Protonenkonzentration und die Leitfähigkeit nimmt ab. Bei weiterer Laugezugabe steigt die Leitfähigkeit mit der Konzentration an Fumarationen und Natriumionen

7.4 Die Bromierung von Malein- und Fumarsäure

7.4.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein,

1. Malein- und Fumarsäure zu bromieren und die Reaktionsprodukte zu isolieren und
2. den stereochemischen Verlauf von Bromierung und Hydroxylierung der Malein- und Fumarsäure zu beschreiben.

7.4.2 Theorie zu den Versuchen

Tanatar[6], Kekulé und Anschutz[7] haben festgestellt, daß alkalische Permanganatlösung Malein- und Fumarsäure unter bestimmten Bedingungen in Weinsäure überführt. Nur das Oxidationsprodukt der Fumarsäure konnte in optisch aktive Verbindungen zerlegt werden. Man stellt sich vor, daß die Isomere durch cis-Addition an die C=C-Doppelbindung entstehen.

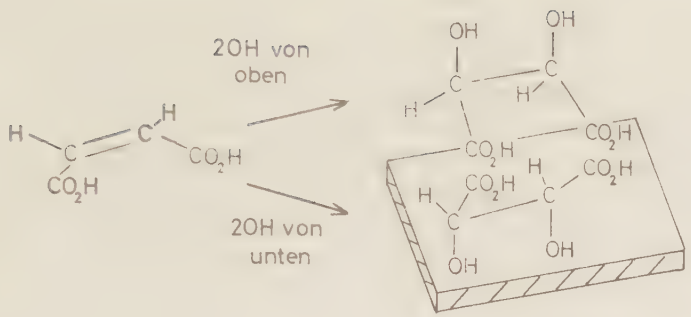


Abb. 7.7 Permanganat-Oxidation von Maleinsäure

Bei der Maleinsäure werden die OH-Gruppen oberhalb und unterhalb der Ebene des Maleinsäuremoleküls angelagert. Die beiden in Abb. 7.7 gezeichneten Formeln sind jedoch identisch, es entsteht ein Reaktionsprodukt, die meso-Weinsäure.

Bei der Fumarsäure werden entsprechend zwei Reaktionsprodukte gebildet, es sind die optischen Antipoden. Sie entstehen in gleichen Mengen.

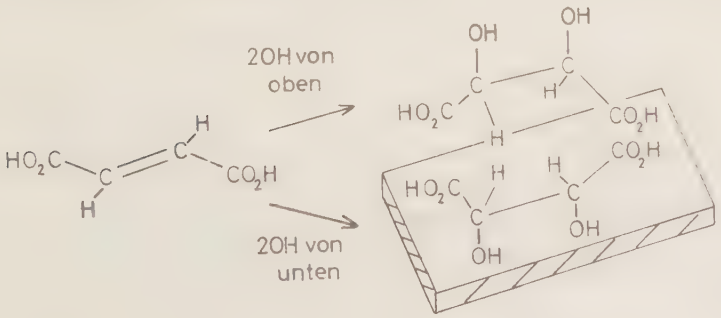


Abb. 7.8 Permanganat-Oxidation von Fumarsäure

Lange Zeit haben die Chemiker an der Vorstellung festgehalten, daß alle Additionen cis-Anlagerungen sind. Alle Reaktionen, die davon abwichen, wurden zunächst mit Mißtrauen betrachtet. Bei der Bromierung von Malein- und Fumarsäure und anschließender Hydrolysen der Reaktionsprodukte entstehen meso- bzw. D, L-Weinsäure, gerade diese Produkte hat man damals nicht erwartet. Erst die Deutung der Bromierung als trans-Addition löste alle Widersprüche: Das Brom greift die Doppelbindung von der einen Seite des Moleküls elektrophil an, das cyclische Bromoniumion kann nur von der anderen Seite durch einen Nucleophil in die Endprodukte verwandelt werden.

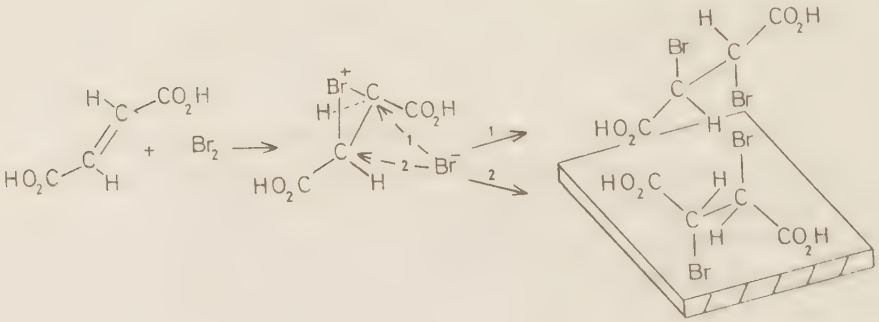


Abb. 7.9 Bromierung von Fumarsäure ergibt meso-Dibrombernsteinsäure

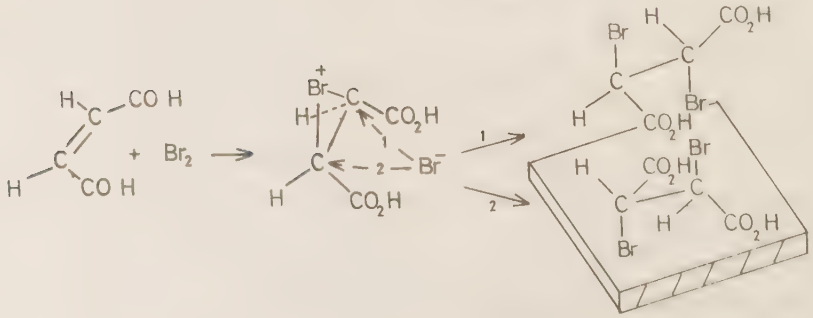


Abb. 7.10 Bromierung von Maleinsäure ergibt D,L-Dibrombernsteinsäure

7.4.3 Stand der Literatur

Steinsmith[8] hat die Herstellung von meso-Dibrombernsteinsäure beschrieben. Seine Methode haben wir auf einen kleineren Maßstab übertragen. Die D, L-Dibrombernsteinsäure haben wir nach dem klassischen Verfahren von McKenzie[9], der auch die Auftrennung in die optischen Antipoden mit Morphin vornahm, hergestellt. Die Auftrennung eines Racemats von organischen Säuren in die Antipoden gelingt nur mit einer geeigneten Base in bestimmten Lösungsmitteln und bei geeigneter Kristallisationstemperatur. Diese Bedingungen werden gewöhnlich durch Zufall gefunden, und die Ausbeuten sind oft gering. Mit L-(-)-α-Phenyläthylamin in Methanol haben wir Bedingungen gefunden, die eine partielle Trennung der Antipoden ermöglicht.

7.4.4 Darstellung von D, L-Dibrombernsteinsäure

7.4.4.1 Chemikalien

Brom	Magnesiumsulfat wasserfrei
Äther	Natriumsulfitlösung
Maleinsäure	

Geräte

250 cm^3 Erlenmeyerkolben mit Stopfen

Vorbemerkung

Brom muß wegen seiner giftigen Dämpfe unter dem Abzug in den Erlenmeyerkolben gefüllt werden. Äther wird sorgfältig mit Natrium getrocknet. Wegen der leichten Entzündbarkeit der Ätherdämpfe darf in der Nähe keine offene Flamme sein.

Durchführung

In einem 250 cm^3 Erlenmeyerkolben werden 5,5 cm^3 (0,1 mol) Brom zu 100 cm^3 absolutem Äther gegeben und anschließend in ca. 1 g-Portionen 11,6 g (0,1 mol) Maleinsäure hinzugefügt. Nach jeder Zugabe wird der Kolben verschlossen und geschüttelt. Durch das Schütteln entsteht ein geringer Überdruck im Kolben. Der Stopfen sollte deshalb stets festgehalten und der Kolben vorsichtig geöffnet werden.
Nach der Bromierung wird die gelbe Lösung zunächst mit ein wenig [illegible] und anschließend zweimal mit ca. 100 cm^3 Wasser gewaschen, um den Bromüberschuß zu entfernen. Die ätherische Lösung wird von der wässerigen Phase getrennt und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Den Äther läßt man unter dem Abzug verdampfen. Wenn sich die ersten Kristalle bilden, wird die Lösung von Zeit zu Zeit umgerührt. Im Vakuumexsikkator werden die letzten Spuren Äther in dem öligen Reaktionsprodukt entfernt. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich.

Ausbeute: 21,1 g (76,4 %); Schmelzpunkt: 165-167 °C (Lit. 166-167 °C)

Darstellung von meso-Dibrombernsteinsäure

Chemikalien

Fumarsäure

Brom

Geräte

100 cm^3 Dreihalskolben

Tropftrichter

Rührer

Kühler

Pilzheizhaube oder Dreifuß mit
Asbestdrahtnetz und Bunsenbrenner

Vorbemerkung

Da geringe Spuren Bromdampf entstehen, muß der Versuch unter dem Abzug durchgeführt werden.

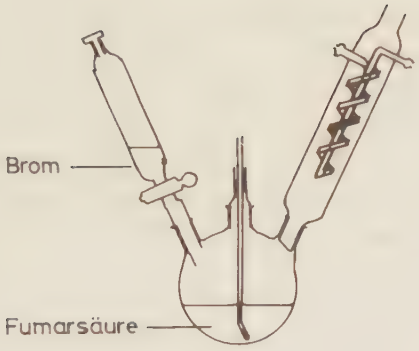


Abb. 7.11

7.4.5.2 Durchführung

11,6 g (0,1 mol) Fumarsäure und 25 cm^3 Wasser werden in einen Dreihalskolben gegeben, mechanisch gerührt und zum Sieden erhitzt. Dann fügt man tropfenweise 5,5 cm^3 Brom (0,1 mol) so schnell hinzu, daß kein Brom durch den Kühler entweicht. Die Reaktion ist nach ungefähr 20 Minuten beendet, wenn die Lösung durch den Bromüberschuß schwach gelb gefärbt ist.
Der Kolben wird in Eiswasser gestellt und die Lösung unter Rühren auf 10 °C abgekühlt. Die kleinen weißen nadelförmigen Kristalle der meso-Dibrombernsteinsäure werden abgenutscht und mit Wasser gewaschen, um die Bromreste zu entfernen. Eine weitere Reinigung der Kristalle ist nicht notwendig. Man läßt sie bei Raumtemperatur trocknen.

Ausbeute: 15,5 g (56 %); Schmelzpunkt: 259-261 °C

7.5 Bestimmung der Molmasse von meso- und D, L-Dibrombernsteinsäure

7.5.1 Feinlernziele

Nach diesem Versuch sollen Schüler in der Lage sein, die Molmasse von meso- und D, L-Dibrombernsteinsäure nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Kampfer als Lösungsmittel zu bestimmen.

7.5.2 Chemikalien

meso- und D, L-Dibrombernsteinsäure
Kampfer

Geräte

kleines Reagenzglas
halbdurchgebohrte Stopfen
Schmelzpunktapparatur
Schmelzpunktröhrchen
Ölbad
Thermometer

7.5.3 Durchführung

Ein kleines Reagenzglas wird senkrecht in einen Korken gestellt und mit diesem ausgewogen. Dann werden genau 100 mg Dibrombernsteinsäure und 500 mg Kampfer hinzugegeben und das Reagenzglas im Ölbad auf 180 °C erhitzt. Die Lösung wird gerührt, bis sie homogen ist, und auf Filterpapier zum Abkühlen ausgegossen. Ein Schmelzpunktröhrchen wird mit der Mischung und ein anderes mit reinem Kampfer gefüllt und die Schmelzpunkte in der Thiele Apparatur miteinander verglichen. Die Ergebnisse werden ausgewertet wie unter 4.4.7 beschrieben.

7.5.4 Versuchsergebnisse

	Kampfer	D,L- Dibrombernsteinsäure	-meso
Schmelzpunkt (°C)	174-175	144-145	145-146
Gefrierpunktserniedrigung (°C)		30	29
Molmasse (g mol^{-1})		266	275

Tabelle 7.2

7.6 Die partielle Trennung von D, L-Dibrombernsteinsäure in die optischen Antipoden

7.6.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieses Versuchs sollen Schüler in der Lage sein, eine Racemattrennung nach dem angegebenen Verfahren durchzuführen und zu beschreiben.

7.6.2 Chemikalien

D, L-Dibrombernsteinsäure
Methanol
L-(-)-α-Phenyläthylamin
Äther
Essigsäureäthyläther

Geräte

50 cm^3 Becherglas
25 cm^3 Meßzylinder
Glasstab
Topfpipette
10 cm^3 Meßpipette
Büchner Trichter mit Absaugflasche
Scheidetrichter
Petrischale und Deckel
Polarimeter
Vakuumexsikkator
Eisbad

7.6.3 Durchführung

In einem 50 cm^3 Becherglas werden 13,8 g (0,05 mol) Dibrombernsteinsäure in 15,5 cm^3 Methanol gelöst. Die Lösung wird in einem Eisbad gekühlt und unter Rühren mit 12,7 cm^3 L-(-)-α-Phenyläthylamin (0,1 mol) tropfenweise versetzt. Die Temperatur steigt durch die Neutralisationswärme. Ist der Temperaturanstieg zu groß, entsteht eine gelatineartige Lösung, aus der sich keine Kristalle abscheiden. Die Lösung sollte deshalb gut gerührt und das Amin nicht zu schnell hinzugegeben werden. Nach Beendigung der Zugabe nimmt man die Lösung aus dem Eisbad und rührt so lange, bis Kristalle entstehen. Zwei bis drei Minuten später wird die Lösung abgenutscht. Die Kristalle und das Filtrat werden in gleicher Weise aufgearbeitet. Die Dibrombernsteinsäure wird durch Ansäuern mit 75 cm^3 1 M Schwefelsäure aus dem schwach gelb gefärbten Salz freigesetzt und mit 20 cm^3 Äther in einen Scheidertrichter ausgeschüttelt. Dieser Ätherextrakt

wird sofort im Polarimeter untersucht und zeigt eine positive Drehung. (Der Ätherextrakt des angesäuerten Filtrats zeigt eine negative Drehung).
An dieser Stelle kann der Versuch abgebrochen werden. Andernfalls wird die Schwefelsäurelösung der Kristalle noch zweimal mit Äther geschüttelt. Man vereinigt die Ätherextrakte und läßt den größten Teil des Äthers aus einer Petrischale unter dem Abzug verdampfen. Man stellt die Petrischale in einen Vakuumexsikkator und saugt die Ätherreste mit einer Wasserstrahlpumpe ab. Weil der Äther dabei heftig siedet, muß die Petrischale mit einem Uhrglas abgedeckt werden. In gleicher Weise erhält man Dibrombernsteinsäure aus dem Filtrat.

7.6.4 Versuchsergebnisse

2,0 g Dibrombernsteinsäure wurden in 5,5 cm^3 Äthylacetat gelöst und in einem Polarimeter untersucht.

Die erste Lösung ergab eine Drehung von + 3,8
Die zweite Lösung ergab eine Drehung von - 4,6

Länge des Polarimeterrohrs = 0,947 dm

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}$

c = Masse des gelösten Stoffs in 100 cm^3 Lösung

$$c = \frac{2 \cdot 100}{5,5} = 36,36$$

l = Länge des Rohrs in dm

$$[\alpha_1] = + \frac{3,8 \cdot 100}{36,36 \cdot 0,947} = + 11,0°$$

$$[\alpha_2] = \frac{4,6 \cdot 100}{36,36 \cdot 0,947} = - 13,4°$$

7.7 Einsatz im Unterricht

7.7.1 Die Entwicklung einer Vorstellung vom Mechanismus der Alken-Bromierung

An dieser Stelle des Unterrichts sollten die bisherigen experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt und gedeutet werden.

1. Aus den Versuchen in Kapitel 4 geht hervor, daß sich an jede C=C-Doppelbindung ein Brommolekül addiert. Es wird angenommen, daß sich die beiden Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden.

2. Wenn die Bromierung von Äthen in einem polaren Lösungsmittel in Gegenwart von Chloridionen durchgeführt wird (Kapitel 5), erhält man neben dem erwarteten Dibromid ein gemischtes Halid. Dieses Halid ist ein Primärprodukt und nicht aus einer Reaktion zwischen 1,2-Dibromäthan und Chloridionen entstanden. Dieses Experiment schließt eine Einstufenreaktion aus. Die Bromierung sollte vielmehr als Zweistufenreaktion ablaufen, zunächst bildet sich ein Zwischenprodukt, von dem aus die Brom-Chlor-Verbindung oder die Dibromverbindung entstehen können. Dabei übernahmen Bromid- und Chloridionen die gleiche Rolle.

3. Die Untersuchung der Bromierung von Allylchlorid zeigt (Kapitel 6), daß die Reaktion in einem polaren Lösungsmittel nach 2. Ordnung verläuft. In geschwindigkeitsbestimmenden Schritten müssen Brom- und Alkenmolekül miteinander in Wechselwirkung treten. Aus dem Einfluß von Substitutienten an der Doppelbindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung geht hervor, daß der 1. Schritt ein elektrophiler Angriff des Broms sein muß. Elektronendonatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit und umgekehrt.

4. Bei der Bromierung von Maleinsäure entstehen zwei optische Isomere (Kapitel 7). Dies kann nur erklärt werden, wenn die Addition von Brom trans zur Doppelbindung erfolgt. Zunächst wird ein Bromatom addiert und die Addition des zweiten Bromatoms von der anderen Seite der C=C-Doppelbindung erzwungen. Dieser Mechanismus ist mit allen experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung.

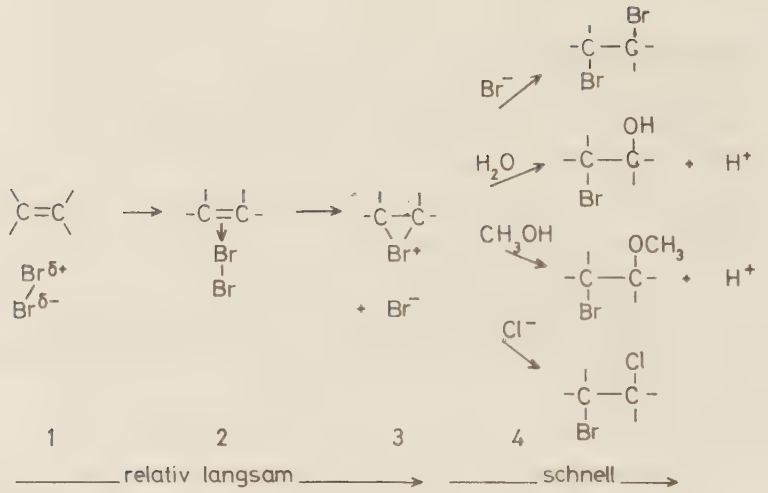


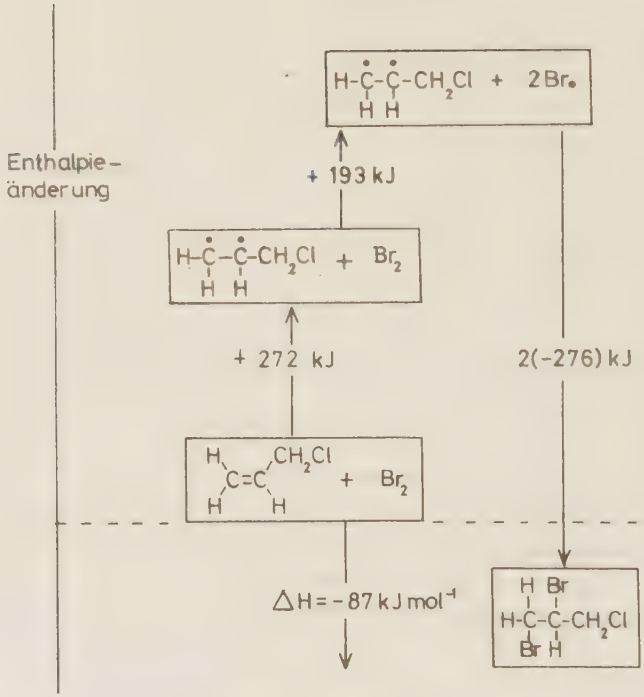
Abb. 7.12 Mechanismus der Bromierung

1. Bei Anwesenheit eines Brommoleküls wird die C=C-Doppelbindung zum Elektronen-Donator-Zentrum. Das Brommolekül reagiert als elektrophiles Agens.
2. Es bildet sich ein π-Komplex.
3. Der π-Komplex lagert sich in einer Zwischenstufe - hier als cyclisches Bromoniumion dargestellt - und ein Bromidion um. Die Ausbildung der Ionen wird durch polare Lösungsmittel begünstigt.
4. Das entstandene Kation addiert ein nukleophiles Agens. Dieses kann ein Bromidion, ein Lösungsmittelmolekül oder ein anderes hinzugegebenes Nukleophil sein. Weil das gebundene Bromatom einen großen Raum einnimmt, erfolgt der nukleophile Angriff von der gegenüberliegenden Seite des Moleküls, d.h. das Nukleophil wird in trans-Stellung zum Brom addiert.

7.7.2 Energieänderungen während der Addition von Brom an ein Alken (Allylchlorid)

Jeder der vorgeschlagenen Schritte bei der Addition von einem Brommolekül an die C=C-Doppelbindung ist mit eine Energieänderung verbunden, was in einem Energiediagramm (meistens nur qualitativ) gezeigt werden kann, indem man die Energieänderung gegen den Reaktionsverlauf aufgetragt.

Im Versuch 6.8 wurde die Aktivierungsenergie (E) für die Addition von Brom an Allylchlorid experimentell zu 49 kJ/mol bestimmt. Im ersten Schritt der Reaktion nähern sich die Brom- und Allylchlorid-moleküle und es bilden sich, besonders zwischen den Elektronen-wolken um jedes Molekül, abstoßende Kräfte aus. Eine gewisse Energie-menge - die Aktivierungsenergie - ist nötig um die beiden Moleküle so zu nähern, daß eine Reaktion ablaufen kann. Diese Energie ergibt sich aus der kinetischen Energie der beiden Moleküle. Wenn sich die beiden Moleküle nähern, nimmt ihre Geschwindigkeit ab, so daß die kinetische Energie fällt, während die potentielle Energie des Systems zunimmt (Abb. 7.13 Linie AB). Wenn die kinetische Energie der beiden Moleküle entlang ihres Näherungsweges geringer ist als die Aktivierungsenergie, erfolgt ein elastischer Stoß. Ist die kinetische Energie jedoch gleich oder größer als E, kann die Reaktion - als Umlagerung von Elektronen und Atomen - ablaufen, d.h. das Bromoniumion hat sich gebildet. Die Existenz dieser Zwischenstufe wird durch eine leichte Mulde in der Kurve (C) dargestellt. Von diesem Punkt an verläuft die Reaktion schnell, und die Bildung des Dibromids ist exotherm. Indem man Bildungsenergiewerte benutzt, kann man die gesamte Enthalpieänderung des Systems berechnen (Abb.7.13).



	kJ mol^{-1}		kJ mol^{-1}
E(C=C)	620	E(C-Br)	276
E(C-C)	348		
E(Br-Br)	193		

$$\Delta H = (620 - 348) + 193 - 2(276)$$

$$\Delta H = -87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 7.13

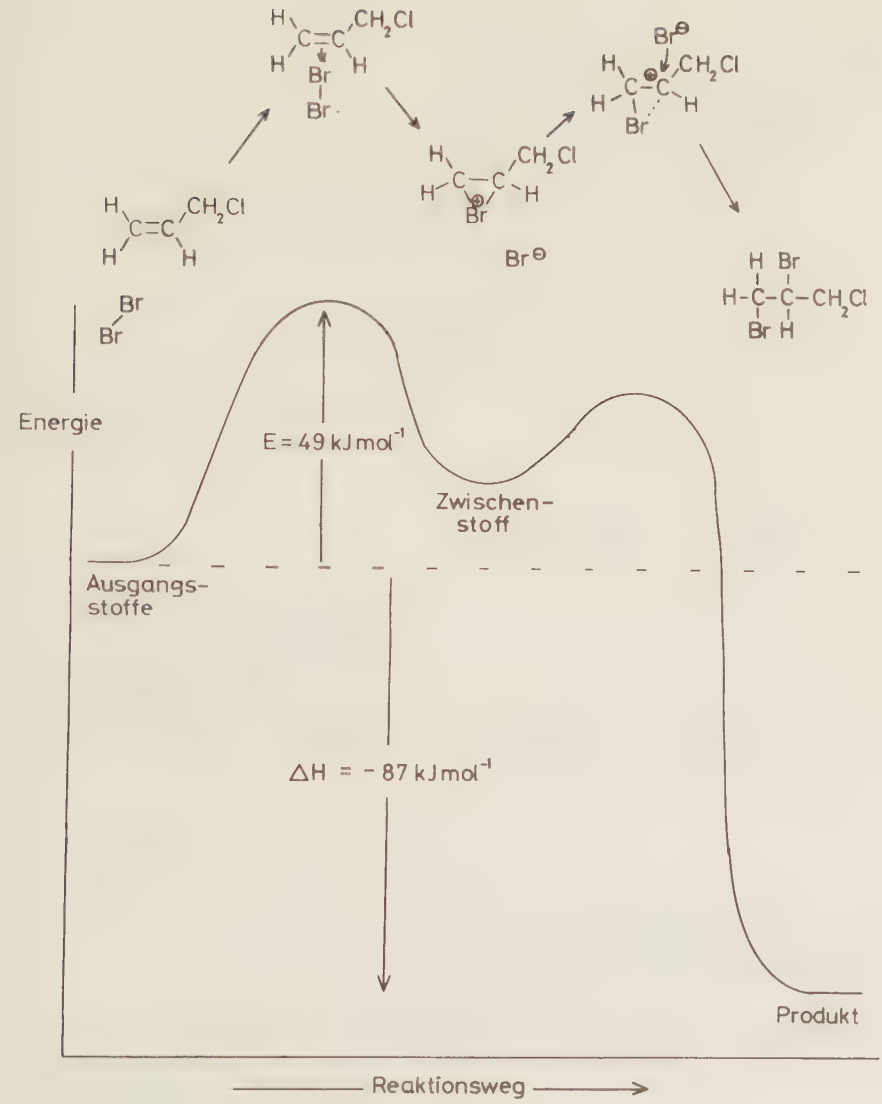

Br
Br
Energie
E = 49 kJmol⁻¹
Zwischen-
stoff
Ausgangs-
stoffe
ΔH = - 87 kJmol⁻¹
Produkt
Reaktionsweg
Br⊖

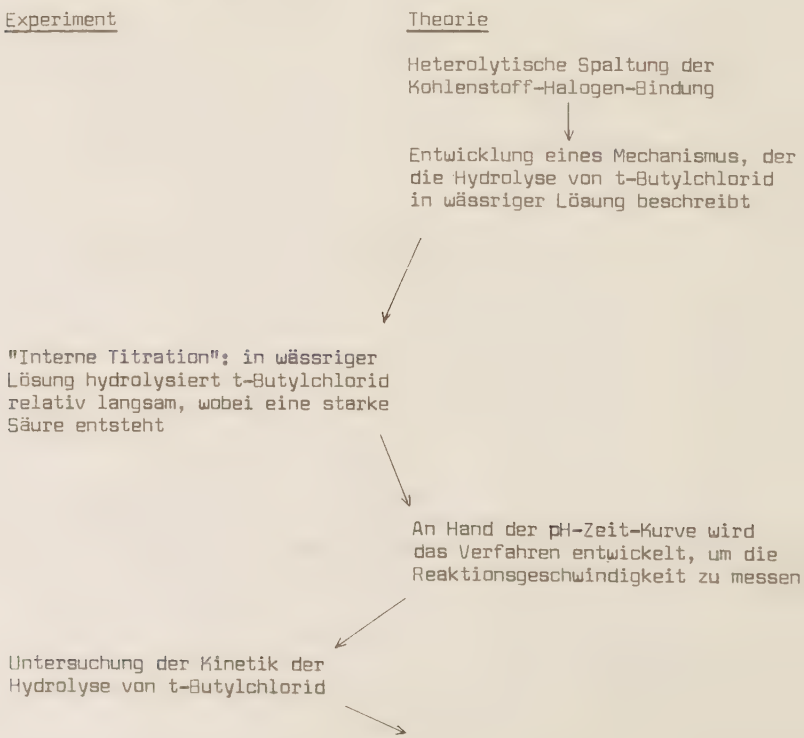
Abb. 7.14

8 Substitution oder Eliminierung

8.1 Groblernziele

1. Darstellen und belegen, daß in polaren Lösungsmitteln die Kohlenstoff-Halogenbindung gespalten werden kann und zur Substitution oder Eliminierung führt, und daß diese Reaktionen oft miteinander konkurrieren.
2. Reaktionskinetische Untersuchungen, die in Kapitel 6 begonnen wurden, auf Reaktionen 1. Ordnung ausdehnen:
   - auf die Hydrolyse von t-Butylchlorid
   - auf die Eliminierung von 2-Brombutan unter stark alkalischen Bedingungen.

8.2 Struktur des Kapitels



Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion 1. Ordnung ist und bestätigen damit den angenommenen S_N1-Mechanismus: der erste Schritt der Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit, der zweite Schritt beendet die Substitution

↓

Wiederholung der Experimente in Lösungen unterschiedlicher Polarität

↘

Die Ergebnisse sind eine Bestätigung für den ersten Schritt der Reaktion

↓

Wiederholung der Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen

↘

Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktion

↓

Umsetzung von t-Butylbromid (chlorid) in Lösungen unterschiedlicher Basizität

↘

Der erste Schritt der Reaktion bleibt unverändert, ein neuer zweiter Schritt kann zur Elimination nach E1 führen

↓

Umsetzung der isomeren Brombutane in Lösungsmitteln hoher Polarität

↘

Die Stellung des Halogens an der C-C-Kette beeinflußt das Verhältnis Substitution - Eliminierung -
Als weitere Reaktionstypen werden die S_N2- und die E2-Reaktion eingeführt

8.3 Untersuchung der Hydrolyse von t-Butylchlorid in wässrigem Aceton

8.3.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein,

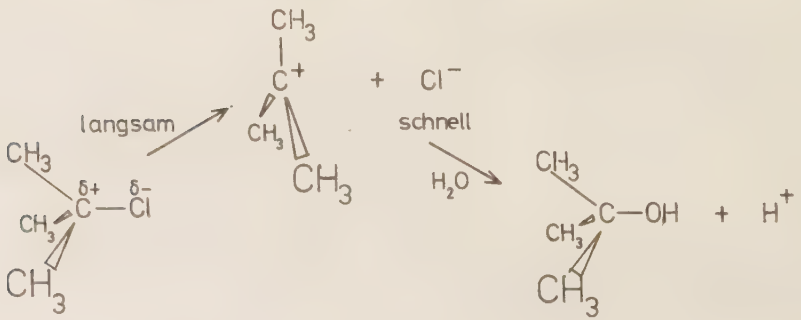
1. die Ordnung der Reaktion zu finden,
2. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu ermitteln,
3. über die Arrheniusgleichung die Aktivierungsenergie zu berechnen und
4. aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität der Lösung zu begründen, daß der S_N1-Mechanismus zu den experimentellen Ergebnissen am besten paßt.

8.3.2 Theorie zu den Versuchen

In Kapitel 2 wurde bereits gezeigt, daß eine kovalente Bindung heterolytisch gebrochen werden kann, wenn das eine Atom elektronegativer als das andere ist.

$$A^{\delta+}—B^{\delta-} \longrightarrow A^+ + B^-$$

Das gilt auch für Kohlenstoff-Halogen-Bindungen. t-Butylchlorid ionisiert in wässriger Lösung langsam. Das entstehende Carboniumion ist ausgesprochen reaktiv und setzt sich mit einem Wassermolekül zu t-Butanol und einem Wasserstoffion um.



Die Reaktion ist eine monomolekulare, nukleophile Substitution und wird mit S_N1 gekennzeichnet.

Wir stellen zunächst zwei Schülerexperimente zur Untersuchung der Hydrolyse von t-Butylchlorid vor. Der erste Versuch zeigt, daß im Gegensatz zu

$$H\text{-}Cl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

nicht spontan abläuft, sondern eine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit hat, was man experimentell durch die Änderung des pH-Werts mit der Zeit veranschaulichen kann. Im zweiten Versuch wird die Dissoziationsgeschwindigkeit des t-Butylchlorids durch Titration der H^+-Ionen ermittelt. Die Reaktion verläuft nach 1. Ordnung.

8.3.3 Eine "interne" Titration

8.3.3.1 Stand der Literatur

Ameisensäuremethylester hydrolysiert in wässriger Lösung langsam, im Verlauf der Reaktion wird die Lösung sauer.

$$HCO_2CH_3 + H_2O \longrightarrow HCO_2H + CH_3OH$$

$$HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2^- + H^+$$

Diese Hydrolyse ist relativ langsam, wie man bei Durchführung in Gegenwart von wenig Barytlauge und Universalindikator leicht zeigen kann[1]. Das Prinzip dieses Verfahrens verwenden wir auch bei der Hydrolyse von t-Butylchlorid in Gegenwart von wenig Natronlauge. Die pH-Wertänderung der Lösung kann man mit einem Universalindikator oder genauer einem pH-Meter verfolgen.

8.3.3.2 Chemikalien

0,1 M t-Butylchlorid in Aceton - etwa 1 g t-Butylchlorid in 100 cm^3 Aceton (es ist nicht nötig, daß die Lösung genau 0,1 M ist).

0,1 M Natronlauge

Aceton

Universalindikator und Farbskala

Geräte

100 cm^3 Becherglas

10 cm^3 Meßzylinder

100 cm^3 Meßzylinder

pH-Meter und Elektrode

Stoppuhr

8.3.3.3 Durchführung

30 cm^3 Wasser, 10 cm^3 Aceton, 5 Tropfen Universalindikator und 1 cm^3 0,1 M Natronlauge werden in einem 100 cm^3 Becherglas vorgelegt. Man gibt 10 cm^3 t-Butylchloridlösung hinzu und rührt die Lösung sofort. Der Anfangs-pH-Wert der Lösung wird gemessen. Innerhalb von 2-4 Minuten werden die Farben des Universalindikators durchlaufen. Der Versuch wird wiederholt. Mit einem pH-Meter und einer Stoppuhr mißt man den Anfangs-pH-Wert und die Zeiten, in denen ganzzahlige Werte durchlaufen werden. Man trägt die pH-Werte (y-Achse) gegen die Zeit auf. Aus dem Verlauf der Kurve (Abb. 8.1) geht hervor, daß sich bei der Dissoziation des t-Butylchlorids eine starke Säure gebildet hat. In dem nächsten Versuch wird Bromthymolblau als Indikator benutzt.

8.3.3.4 Versuchsergebnisse

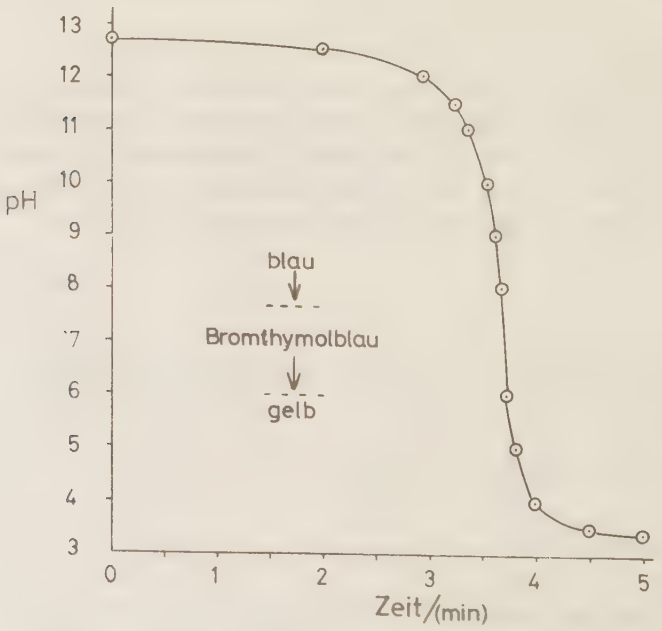


Abb. 8.1

Während der Reaktion sind H^+-Ionen entstanden, die zu bestimmten Zeiten die vorgelegte Natronlauge neutralisiert haben. Die Kurve verläuft wie bei einer pH-Titration einer starken Säure mit einer starken Base und macht deutlich, warum Bromthymolblau als Indikator im nächsten Versuch benutzt wird.

8.3.4 Untersuchung der Reaktionskinetik der Hydrolyse von t-Butylchlorid

8.3.4.1 Stand der Literatur

Hughes[2] erkannte als erster, daß die Hydrolyse von t-Butylchlorid nach einem S_N1-Mechanismus verläuft. Andere[3][4][5] untersuchten den Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Weil die Reaktion schnell abläuft und gut Ergebnisse liefert, wurde sie für den Chemieunterricht als Demonstrationsversuch vorgeschlagen[6]. Als Schülerexperiment läuft dieser Versuch in einem Lösungsmittelgemisch aus 95 % Wasser und 5 % Aceton zu schnell ab, denn es müssen 7 Titrationen in zwei Minuten durchgeführt werden. Wir haben deshalb die Versuchsmethode und die Titrationstechnik vereinfacht. Durch die Wahl des Lösungsmittels wird die Reaktionsgeschwindigkeit so verlangsamt, daß auch der ungeübte Schüler sie leicht messen kann.

8.3.4.2 Chemikalien

0,1 M t-Butylchlorid in Aceton
0,1 M Natronlauge
Aceton
Bromthymolblau

Geräte

100 cm^3 Erlenmeyerkolben
10 cm^3 Meßzylinder
100 cm^3 Meßzylinder
Bürette
Stoppuhr
Thermometer
(Magnetrührer und Magnet)

8.3.4.3 Vorbemerkung

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, gibt man zu einer t-Butylchloridlösung eine bestimmte Menge Natronlauge und mißt die Zeit bis zur Neutralisation. Dann gibt man wiederum die gleiche Menge NaOH-Lösung hinzu und liest wiederum die Zeit bis zum

Neutralisationspunkt ab. Das wird so lange wiederholt, bis aus dem t-Butylchlorid keine H^+-Ionen mehr entstehen. So lassen sich die Zeiten ermitteln, in der das t-Butylchlorid bestimmte Mengen an H^+-Ionen freisetzt.

8.3.4.4 Durchführung

Die Bürette wird mit 0,1 M Natriumhydroxidlösung gefüllt. In einem 100 cm^3 Erlenmeyerkolben werden 30 cm^3 Wasser, 10 cm^3 Aceton, 1,0 cm^3 Natriumhydroxidlösung und zwei Tropfen Bromthymolblau vorgelegt. (Der Indikator schlägt im pH-Bereich 7,6 - 6,0 um. Im Alkalischen ist er blau, im Sauren gelb).
In ein trockenes Reagenzglas werden 10 cm^3 der 0,1 M t-Butylchloridlösung gegeben und schnell in den Erlenmeyerkolben gegossen, gleichzeitig wird die Uhr in Gang gesetzt. Wenn der Indikator von blau nach gelb umschlägt, liest man die Zeit ab, ohne die Uhr zu stoppen. Insgesamt werden 7 cm^3 0,1 M NaOH-Lösung hinzugefügt. Jetzt wird die Temperatur der Lösung abgelesen. Um die Ausgangsmenge des t-Butylchlorids genau zu bestimmen, läßt man die Lösung 15-20 Minuten stehen oder erwärmt sie auf 40-50 °C. Die Hydrolyse ist dann beendet, und es wird mit NaOH-Lösung bis zum Endpunkt titriert.

8.3.4.5 Versuchsergebnisse

V_l Gesamtvolumen 0,1 M NaOH-Lösung. Es entspricht der vorliegenden H^+-Ionenmenge und ergibt die Anfangskonzentration des t-Butylchlorids $[RCl]_o$.

$$[RCl]_o \sim V_l$$

V_t Volumen der kubikzentimeterweise hinzugebebenen 0,1 M NaOH-Lösung (1 cm^3, 2 cm^3, usw.). Es entspricht der jeweils freigesetzten Menge H^+-Ionen und gibt die hydrolisierte Menge des t-Butylchlorides an.

$V_l - V_t$ entspricht der Konzentration des t-Butylchlorids $[RCl]$ zu den abgelesenen Zeiten.

$$[RCl] \sim (V_l - V_t)$$

Lösungsmittel: 60 % Wasser 40 % Aceton

Temperatur: 25 °C

Verbrauch 0,1 M NaOH (cm^3)	t (s)	$(V_l - V_t)$ (cm^3)	$\log (V_l - V_t)$
1	86	7,6	0,880
2	188	6,6	0,819
3	302	5,6	0,748
4	440	4,6	0,662
5	605	3,6	0,556
6	825	2,6	0,414
7	1160	1,6	0,204
8,6		-	-

Tabelle 8.1

Wenn die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft gilt

$$-\frac{d[RCl]}{dt} = k\,[RCl]$$

k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$\int \frac{d[RCl]}{[RCl]} = -\int k\,dt$$

Standard-Integral: $\int \frac{dx}{x} = \ln x + c$

$$\ln [RCl] = -kt + c$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $c = \ln [RCl]_o$

$$\ln [RCl] = -kt + \ln [RCl]_o \qquad (8.1)$$

Da $[RCl] \sim (V_l - V_t)$ und $[RCl]_o \sim V_l$ ergibt sich:

$$\ln (V_l - V_t) = -kt + \ln V_l \qquad (8.2)$$

oder

$$\log (V_l - V_t) = \frac{-kt}{2{,}3} + \log V_l \qquad (8.3)$$

Die Proportionalitätsfaktoren heben sich heraus.

Es wird $\log (V_l - V_t)$ gegen t aufgetragen (Abb. 8.2). Die Reaktion ist 1. Ordnung.

8.3.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels

8.3.5.1 Durchführung

Versuch 8.3.4.4 kann leicht verändert werden, um den Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu zeigen. Das Gesamtvolumen des Lösungsmittelgemisches soll 50 cm^3 betragen, nur das Verhältnis zwischen Wasser und Aceton wird geändert.
Zum Beispiel:

Wasservolumen		Acetonvolumen	
(cm^3)	(%)	(cm^3)	(%)
40	80	10	20
35	70	15	30
25	50	25	50

Man trägt die Werte wie vorher auf und ermittelt die Geschwindigkeitskonstanten in Lösungen unterschiedlicher Polarität. Ein Vergleich der Dielektrizitätskonstanten zeigt, daß Wasser eine höhere Polarität hat als Aceton.

8.3.5.2 Versuchsergebnisse

Die graphische Darstellung (Abb. 8.2) zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polarität des Lösungsmittels steigt. Dieses Ergebnis bestätigt, daß der erste Schritt der Reaktion eine heterolytische Spaltung ist.

Lösungsmittelzusammensetzung	10^3 k (s^{-1})
60 % Wasser - 40 % Aceton	1,47
70 % Wasser - 30 % Aceton	4,68
80 % Wasser - 20 % Aceton	8,70

Tabelle 8.2

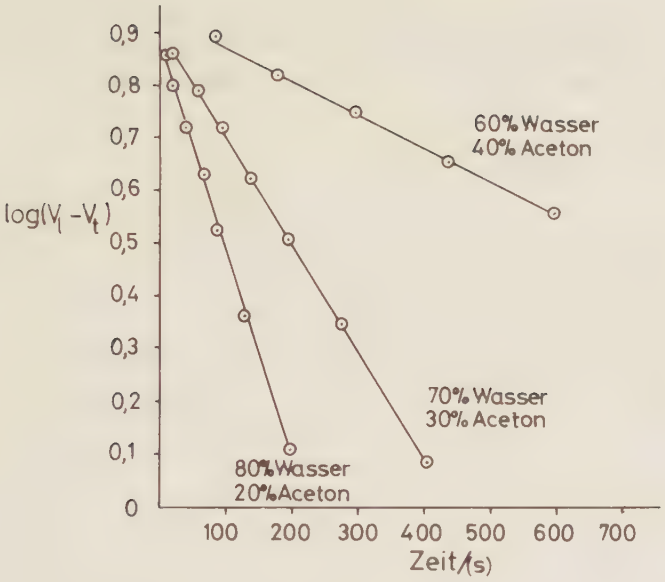


Abb. 8.2

8.3.6 Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur

8.3.6.1 Durchführung

Auch der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann leicht experimentell ermittelt werden. Dabei arbeitet man vorteilhaft mit einem Lösungsmittel aus 60 % Wasser und 40 % Aceton und bei Temperaturen von 10 °C über bzw. unter Raumtemperatur. Man stellt die Ergebnisse wie vorher graphisch dar (Abb. 8.3) und ermittelt die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Nach der Methode von 6.4 findet man die Aktivierungsenergie der Reaktion.

8.3.6.2 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche, die bei 15,0, 25,0 und 35,5 °C durchgeführt worden sind, zeigt Abb. 8.3. Aus den Steigungen erhält man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) - siehe Gl. 8.3.

$$\text{Steigung} = \frac{-k}{2{,}3}$$

$$k = -2{,}3 \cdot \text{Steigung}$$

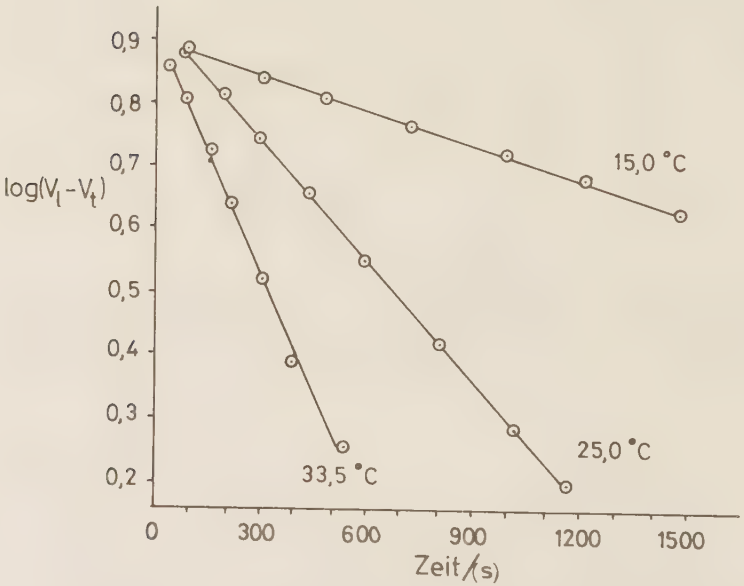


Abb. 8.3

Temperatur (°C)	(K)	$\frac{1}{T}$ ($10^3 K^{-1}$)	Steigung ($10^4 s^{-1}$)	k ($10^4 s^{-1}$)	ln k
15,0	288,0	3,47	- 1,66	3,82	- 7,87
25,0	298,0	3,35	- 6,30	14,51	- 6,54
33,5	306,5	3,26	-12,22	28,14	- 5,87

Tabelle 8.3

Die drei Werte für ln k werden gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen (Abb. 8.4). Sie liegen fast auf einer Geraden, wie es die Arrhenius- Gleichung fordert - siehe 6.4.2.

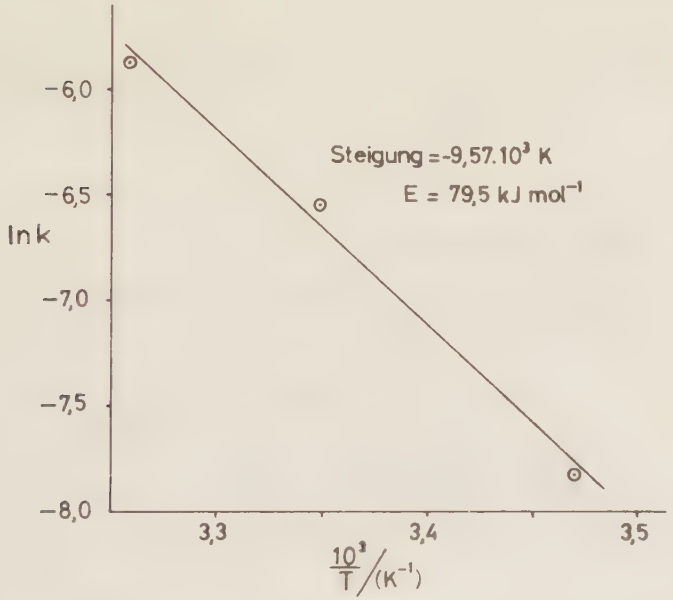


Abb. 8.4

$$k = A \exp(-\frac{E}{RT})$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$$\text{Steigung} = -\frac{E}{RT} = -9{,}57 \cdot 10^{3}\ K$$

$$E = 9{,}57 \cdot 10^{3} \cdot 8{,}31 \cdot 10^{-3}\ kJ\ mol^{-1}$$

$$E = 79{,}5\ kJ\ mol^{-1}$$

Literaturwert: $E = 85{,}3\ kJ\ mol^{-1}$ (5)

8.4 Substitution oder Eliminierung am Beispiel von t-Butylchlorid oder t-Butylbromid

8.4.1 Feinlernziele

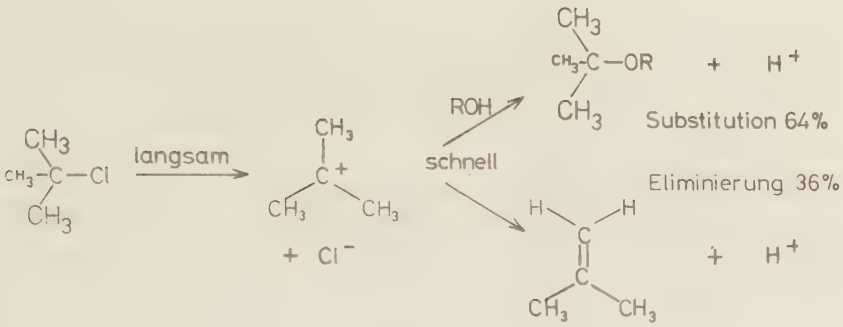
Nach Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein,

1. den Anteil an Substitution bzw. Eliminierung zu berechnen und
2. eine allgemeine Aussage über die Abhängigkeit dieses Anteils von der Konzentration und Basizität der Ionen in der Lösung zu machen.

8.4.2 Theorie zu den Versuchen

In dem vorangegangenen Experiment wurde die Hydrolyse von t-Butylchlorid in wässriger Lösung untersucht. Unter diesen Bedingungen findet zu fast 100 % Substitution statt. Der Anteil der Eliminierung kann vernachlässigt werden. Jetzt soll die Abhängigkeit der Eliminierung von der Basizität des Lösungsmittels untersucht werden. Das Eliminierungsprodukt ist 2-Methylpropen. In diesem Fall entfernt die Base von einer Methylgruppe ein Proton. Diese Eliminierung stellt eine E1-Reaktion dar.

Im Wasser unterliegt t-Butylchlorid zu 100 % einer Substitution, in Natriumalkoholat findet ausschließlich Eliminierung statt. In anderen Lösungsmittelgemischen konkurrieren Substitution und Eliminierung. Reaktionsprodukte von beiden entstehen während der Umsetzung- In 80 %iger wässriger Äthanollösung bei 65 °C findet man z.B. 64 % Substitution und 36 % Eliminierung[7].



Über die Messung der Volumina von 2-Methylpropen lassen sich das Molverhältnis zwischen diesem Gas und t-Butylchlorid berechnen und der Anteil an Eliminierung und Substitution finden: bei der Eliminierung entsteht ein Gas, das Substitutionsprodukt verbleibt in der Lösung.

8.4.3 Stand der Literatur

In der Literatur sind geeignete Eliminierungsreaktionen von isomeren Brombutanen beschrieben[8] und unter Einsatz von Kolbenprobern für den Einsatz im Unterricht empfohlen worden[9]. Die Versuchsdurchführung haben wir so variiert, daß eine systematische Untersuchung möglich ist.

8.4.4 Chemikalien

Äthanol (95 %)
t-Butylchlorid oder t-Butylbromid
Kaliumhydroxidplätzchen

Geräte

100 cm^3 Kolbenprober	Korken oder Stöpsel
Kühler	2 cm^3 Medizinerspritze mit langer Nadel
100 cm^3 Zweihalskolben	Bunsenbrenner, Asbestdrahtnetz, Stoppuhr

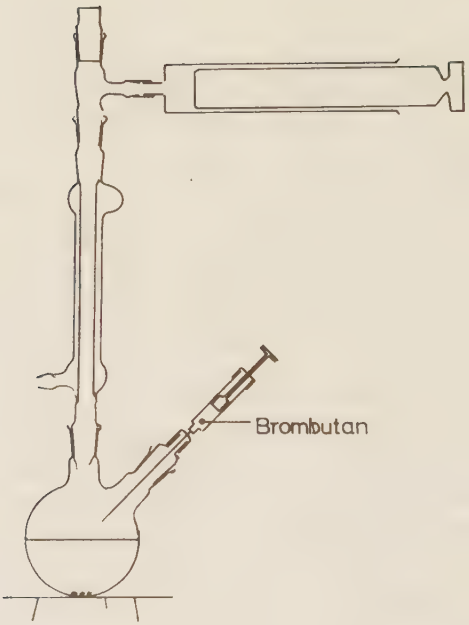


Abb. 8.5

Vorbemerkung

Kaliumhydroxid greift die Haut an! Das Reaktionsgefäß darf nur vorsichtig erhitzt werden, und man muß es ständig beobachten, damit ein Überkochen und Verspritzen der Lauge verhindert wird. Schutzbrille!

8.4.5 Durchführung

In einem 100 cm^3 Zweihalskolben werden 30 cm^3 Äthanol und 20 cm^3 Wasser vorgelegt. In die Lösung gibt man 4 oder 5 Siedesteine und bringt sie mit kleiner Flamme unter Rückflußkühlung zum Sieden. Nach ca. 5 Minuten ist der Rückfluß konstant, d.h. die vom kondensierten Äthanol benetzte Strecke im Kühler bleibt gleich. Der Kolbenprober wird nun auf Null gestellt und der Kühler mit einem Stopfen versehen. Es muß darauf geachtet werden, daß sich die Flamme in Größe und Stärke nicht ändert. Mit der Spritze werden ca. 0,35 cm^3 des t-Butylchlorids durch die Gummikappe in die Lösung

gegeben. Die Spritze wird vor und nach dem Einspritzen gewogen. Mit der Butylbromidzugabe beginnt man mit der Zeitmessung. 5 Minuten lang wird in Abständen von 20 s das Gasvolumen im Kolbenprober abgelesen.

Man stellt die Ergebnisse graphisch dar: das Volumen von 2-Methylpropen von 0 bis 100 cm^3 auf der y-Achse, die Zeit von 0 bis 5 Minuten auf der x-Achse.

In gleicher Weise wurde der Versuch mit anderen Lösungsmitteln (2 bis 5) wiederholt.

1. 30 cm^3 Äthanol und 20 cm^3 Wasser
2. 30 cm^3 Äthanol und 20 cm^3 Wasser und 5 g KOH
3. 30 cm^3 Äthanol und 20 cm^3 Wasser und 15 g KOH
4. 50 cm^3 Äthanol und 5 g KOH
5. 50 cm^3 Äthanol und 15 g KOH

8.4.6 Versuchsergebnisse

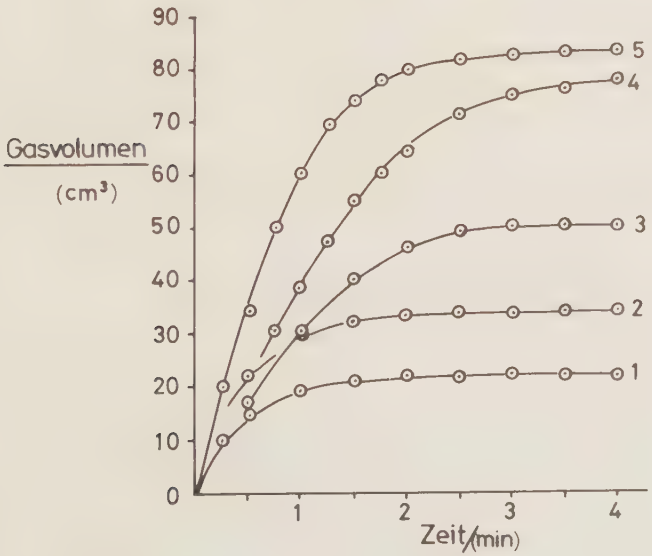


Abb. 8.6

Für jedes Lösungsmittel (1 bis 5) wird berechnet:

1. wieviele mmol t-Butylchlorid eingespritzt werden,
2. wieviele mmol 2-Methylpropen entstanden sind (24 cm^3 ≙ 1 mmol),
3. wie groß der prozentuale Anteil der Eliminierung ist und
4. zu wieviel Prozent Substitution stattgefunden hat (Tabelle 8.4).

Lösungsmittel nach graphischer Darstellung	2-Brom-2-methyl-propan (t-Butylbromid)		2-Methylpropan		% Eli.	% Sub.
	(g)	(mmol)	(cm^3)	(mmol)		
1	0,530	3,87	22,5	0,94	24,3	75,7
2	0,473	3,45	35,0	1,42	41,1	58,9
3	0,470	3,43	51,0	2,13	62,0	38,0
4	0,457	3,34	78,0	3,24	97,4	2,6
5	0,464	3,39	84,0	3,50	103,2	0

Tabelle 8.4

Die Ergebnisse der Versuche 1, 2 und 3, bei denen OH^--Ionen die Base bilden, zeigen, daß mit Zunahme der Basekonzentration der prozentuale Anteil der Eliminierung steigt. Ein Vergleich der Versuche 4 und 3 ergibt jedoch, daß bei 4 zu 100 % Eliminierung stattfindet, obwohl hier die NaOH-Konzentration kleiner ist. Es werden $C_2H_5O^-$-Ionen vorhanden sein, die stärker basisch als die OH^--Ionen sind.

8.5 Substitution oder Eliminierung am Beispiel von primärem, sekundärem und tertiärem Brombutan

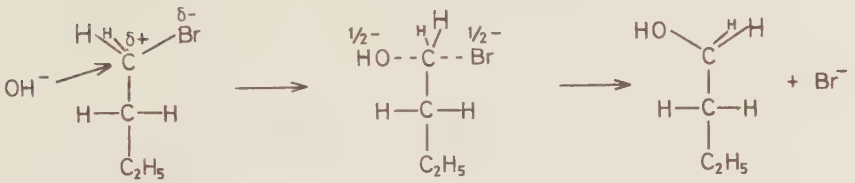
8.5.1 Feinlernziele

Nach der Durchführung dieses Versuchs sollen Schüler in der Lage sein,

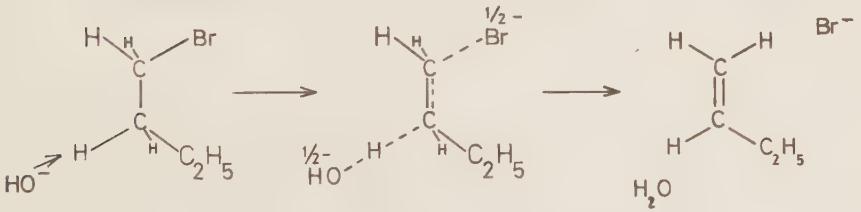
1. bei jedem isomeren Brombutan den Anteil an Eliminierung bzw. Substitution zu berechnen und
2. das Verhältnis Eliminierung zu Substitution mit der Stellung des Bromatoms in der C-C-Kette in Zusammenhang zu bringen.

8.5.2 Theorie zu dem Versuch

Wenn das Halogenatom sterisch nicht behindert ist wie im 1-Brombutan, zeigt es (im Gegensatz zu dem Halogen im tertiären Halogeniden) nur geringe Neigung zur Ionisation. Da aber die C-Halogenbindung polar ist, kann eine S_N2-Reaktion erfolgen.



Jedes Nukleophil ist auch eine Base, so ist auch eine Eliminierung möglich:



Die Base entzieht dem 1-Brombutan ein Wasserstoffatom und es bildet sich 1-Buten. Im Übergangszustand müssen Wasserstoff- und Bromatom mehr oder weniger trans zueinander stehen. Diese bimolekulare Eliminierung ist eine E2-Reaktion. Experimentell läßt sich der prozentuale Anteil der Substitution bzw. Eliminierung feststellen. In diesem folgenden Versuch wird der Anteil an Eliminierung bzw. Substitution von 3 isomeren Brombutanen (1-Brombutan, 2-Brombutan und 2-Brom-2-methylpropan) untersucht. Das Lösungsmittel ist eine äthanolische Kaliumhydroxidlösung (50 cm^3 Äthanol und 15 g KOH). Kaliumhydroxid liegt im Überschuß vor, und verbraucht sich während der Reaktion nicht merklich, so daß das Lösungsmittel für alle drei Versuche benutzt werden kann.

8.5.3 Chemikalien

Äthanol (95 %)
Kaliumhydroxidplätzchen
1-Brombutan
2-Brombutan
2-Brom-2-methylpropan (t-Butylbromid)

Geräte

wie für Versuch 8.4.5

8.5.4 Durchführung

Bis auf das vorgelegte Lösungsmittel (50 cm^3 Äthanol und 15 g KOH) entspricht die Durchführung dem vorherigen Versuch. Zunächst wird 1-Brombutan eingesetzt und das entstehende Gasvolumen am Kolbenprober abgelesen, bis es konstant bleibt (Gesamtzeit ca. 10 Min.). In gleicher Weise wird der Versuch mit 2-Brombutan und 2-Brom-2-methylpropan wiederholt. Hierbei wird das Volumen alle 15 Sekunden abgelesen, bis es konstant bleibt. Das entstandene Gasvolumen (y-Achse) wird gegen Zeit graphisch aufgetragen.

8.5.5 Versuchsergebnisse

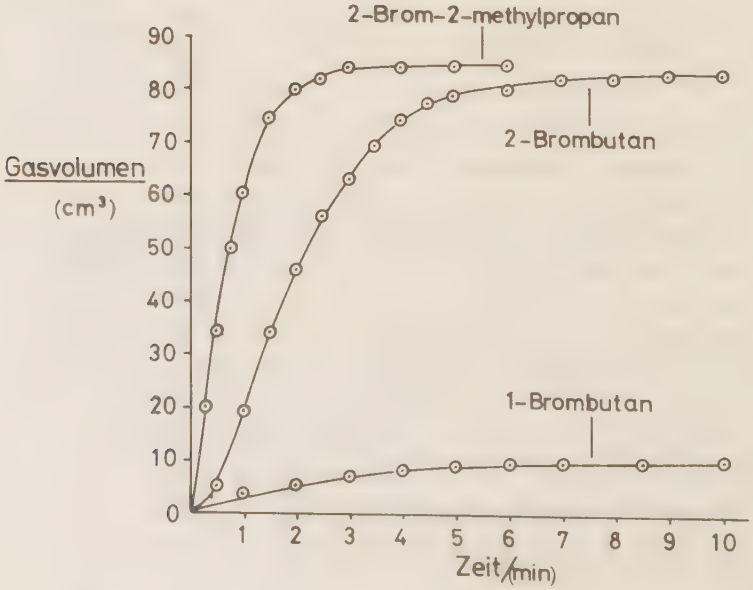


Abb. 8.7

8.5.6 Behandlung der Ergebnisse

Für jeden Stoff werden folgende Berechnungnen aufgestellt:

1. Wieviel mmol Brombutan eingespritzt worden sind,
2. wieviel mmol Gas entstanden sind (24 $cm^3 \triangleq 1$ mmol),
3. wieviel Prozent Eliminierung und
4. wieviel Prozent Substitution stattgefunden hat.

Ausgangsstoff			entstehendes Gas		% Elim.	% Subst.
	(mg)	(mmol)	(cm^3)	(mmol)		
1-Brombutan	420	3,02	10	0,42	13,8	86,2
2-Brombutan	466	3,40	83	3,46	102	-
2-Brom-2-methyl-propan	464	3,39	84	3,50	103	-

Tabelle 8.5

8.5.7 Bestimmung der Reaktionsordnung

Nach Abb. 8.7 ist die Reaktionsgeschwindigkeit für jeden Stoff verschieden. 2-Brom-2-methylpropan reagiert sehr schnell, 1-Brombutan langsam, 2-Brombutan liegt dazwischen. Für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnter Lösung gilt:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k\,[\text{Brombutan}][OH^-]$$

Im Vergleich mit der Brombutanmenge ist die Hydroxidionenkonzentration relativ groß, d.h. $[OH^-]$ bleibt konstant. (Auf dieses Prinzip kommen wir in Kap. 9 zurück).

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k'\,[\text{Brombutan}]$$
$$k' = k\,[OH^-]$$

Unter diesen Bedingungen muß die Kinetik der Reaktion 1. Ordnung sein. Die Ergebnisse können graphisch überprüft werden: Das Gesamtvolumen des Gases (V_l) entspricht der Anfangsmenge Brombutan, wenn V_t das Gasvolumen zur Zeit t ist, so entspricht ($V_l - V_t$) der Brombutanmenge zur Zeit t.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{dV}{dt} = k' (V_l - V_t)$$

Daraus folgt

$$\log (V_l - V_t) = - k't + \log V_l$$

Man trägt $\log (V_l - V_t)$ gegen t auf.

Zeit (min)	Volumen des entstehenden Gases aus 466 mg 2-Brombutan (V_t) (cm^3)	$V_l - V_t$ (cm^3)	$\log (V_l - V_t)$
0,5	5	78	1,89
1,0	19	64	1,81
1,5	34	49	1,69
2,0	46	37	1,57
2,5	56	27	1,43
3,0	63	20	1,30
3,5	69	14	1,15
4,0	74	9	0,95
5,0	77	6	0,78
10,0	83 (V_l)	-	-

Tabelle 8.6

Die graphische Darstellung der Ergebnisse (Abb. 8.8) zeigt, daß die Punkte mit geringer Streuung auf einer Geraden liegen. Man kann daraus schließen, daß unter den Versuchsbedingungen die Eliminierung des 2-Brombutans nach 1. Ordnung verläuft.

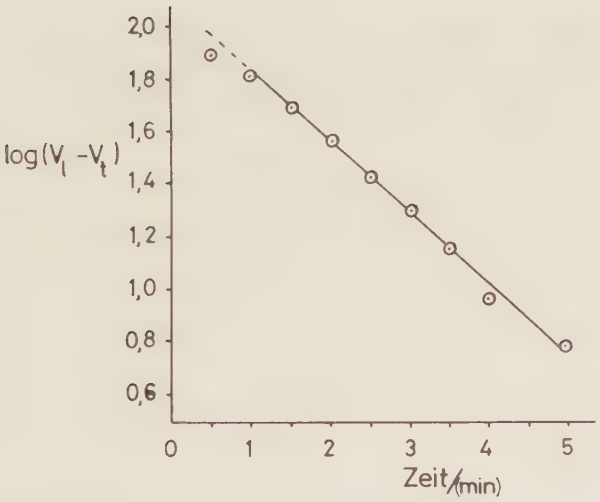
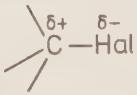


Abb. 8.8

8.6 Einsatz im Unterricht

Bevor mit der experimentellen Arbeit begonnen wird, muß der Lehrer folgende Punkte klären:

1. Die Kohlenstoff-Halogen-Bindung ist im Gegensatz zu der C-C- und C-H-Bindung polar. Es besteht gegenüber dem Halogen ein Elektronenmangel am Kohlenstoffatom.



2. Die Bildung wird häufiger heterolytisch als homolytisch gespalten, unter Bildung eines Halogenidions.
   Das Kohlenstoffatom wird dann leicht von einem Molekül oder Ion mit freiem Elektronenpaar angegriffen.
3. Die freien Elektronen werden durch den Elektronenmangel am Kohlenstoffatom angezogen.

4. Wenn das Halogen zusammen mit dem Elektronenpaar die Bindung verläßt, muß die eintretende Gruppe ein Elektronenpaar mitbringen (Nukleophile). Die Reaktion ist eine Substitution.

Nach der Brönsted-Theorie muß ein Nukleophil auch eine Base sein, d.h. das einsame Elektronenpaar kann ein Wasserstoffion anziehen. So vermag ein Nukleophil von einem Alkylhalogenid ebenfalls ein Wasserstoffion abzuspalten, wenngleich die meisten am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome eine sehr geringe Säurestärke besitzen. In besonderen Fällen können sie entfernt werden. Ein solcher Fall tritt ein, wenn das Abspalten eines Wasserstoff- und Halogenidions mit der Ausbildung einer C=C-Doppelbindung einhergeht. Das ist nur möglich:

1. wenn das Proton und Halogenatom an benachbarten C-Atomen sitzen -
2. in Gegenwart einer starken Base

Dies zeigt, daß Substitution und Eliminierung miteinander konkurrieren.

Die Hydrolyse von t-Butylchlorid in wässriger Lösung stellt ein Beispiel für eine Substitution dar. Im Unterricht wird ein S_N1-Mechanismus vorgestellt und durch die Versuchsergebnisse bestätigt.

1. Die Reaktion ist von 1. Ordnung.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, wenn das Lösungsmittel polarer wird.

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur läßt sich

3. über die Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie ermitteln.

Bei dem Versuch zur Hydrolyse von t-Butylchlorid (8.3.3) kann mit einem Universalindikator die Änderung in den Bereichen 13 bis 11 und 5 bis 3 leicht verfolgt werden, der pH-Bereich von 11 bis 5 wird jedoch zu schnell durchlaufen. Dieser pH-Wertsprung sollte im Unterricht deutlich herausgearbeitet werden. Die genauere Änderung des pH-Werts kann man mit einem pH-Meter messen (ggf. Lehrerdemonstration). Aus der pH-Kurve soll den Schülern verständlich gemacht werden, warum Bromthymolblau als Indikator ausgewählt wird, um die Menge der H^+-Ionen, die bei der Hydrolyse entstehen, zu bestimmen.

Für den Hydrolyseversuch von t-Butylchlorid mit einem 60 %-Wasser-40 %-Aceton-Gemisch werden 20 Minuten benötigt. In dieser Zeit machen sich die Schüler, die vielleicht in Zweiergruppen arbeiten, mit dem Verfahren vertraut. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels vermindert sich die Reaktionszeit, bei Verwendung eines Lösungsmittels aus

70 % Wasser und 30 % Aceton vermindert sich der Zeitaufwand auf 7 Minuten,

bei

80 % Wasser und 20 % Aceton vermindert es sich weiter auf nur 3 1/2 Minuten.

Diese Zeit ist so kurz und läßt wenig Raum zum Nachdenken, so daß die Schüler die Einzelversuche der Serie von vornherein durchschauen sollten. Für alle kinetischen Versuche zu Lösungsmittelvariationen benötigt man etwa eine Stunde. Erst wenn sie abgeschlossen sind, sollte der Temperatureinfluß untersucht werden. Diese Versuche können Schüler selbst planen, es müssen ja nur während der Messungen konstante Temperaturen von etwa 10 °C oberhalb und unterhalb Raumtemperatur eingestellt werden.

Aus der Eliminierung von t-Butylchlorid (8.4.5) kann keine Aussage über den Substitutions- oder Eliminierungstyp (S_N1, S_N2, E1, E2) hergeleitet werden. Dieser Versuch zeigt lediglich, daß bei Erhöhung der OH^--Konzentration die Eliminierung zunimmt und bei

Verwendung von Natriumalkoholat zu 100 % stattfindet.
Aus der Umsetzung der isomeren Brombutane (8.5.4) kann der Reaktionsmechanismus nicht abgeleitet werden. Diese Versuchsreihe zeigt nur die Abhängigkeit der Eliminierung von der Stellung des Bromatoms im Molekül.
Bei der Betrachtung von Substitution und Eliminierung als konkurrierende Reaktionen ist t-Butylchlorid (allgemein ein tertiäres Halogenid) das Musterbeispiel für den S_N1- und den E1-Mechanismus. In diesen Beispielen bestimmt das Ausmaß an Substitution und Eliminierung den Alkenanteil; dieser Anteil ist also kinetisch bestimmt und ergibt sich nicht aus Gleichgewichtsbedingungen.
Eine detaillierte Behandlung von Substitution und Eliminierung an Hand der vorgestellten Versuche wird nicht empfohlen, weil die Einflüsse auf die Reaktionen (Lösungsmittel, Stellung der Abgangsgruppe, Art und Konzentration des Nukleophils, Reaktionstemperatur) zu mannigfaltig sind, ggf. können sogar S_N1- und S_N2-Reaktion (beim 2-Brombutan) oder E2- und S_N1-Reaktion (beim t-Butylbromid) miteinander konkurrieren.

9. Die Untersuchung der Reaktion zwischen 1,2-Dibromäthan und Jodidionen

9.1 Problemziele

1. Die Stöchiometrie für die Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Jodidionen experimentell ermitteln.
2. Die Kinetik der Reaktion untersuchen.
3. Einen Reaktionsmechanismus für die Eliminierung entwickeln.

9.2 Struktur des Kapitels

Experiment	Theorie
Die Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Jodidionen qualitativ vorstellen - die Reaktionsprodukte identifizieren	
	→ Entwicklung einer möglichen Reaktionsgleichung
Quantitative Untersuchung der Reaktion	
	→ Die stöchiometrische Gleichung festlegen: sie steht prinzipell in keinem Zusammenhang mit der Kinetik der Reaktion
Bestimmung der Reaktionsordnung mit Bezug auf - das Dibromid - das Jodid	
	→ Entwicklung eines Reaktionsmechanismus, der zu den experimentellen Ergebnissen paßt

9.3 Die Entwicklung der stöchiometrischen Gleichung für die Reaktion von 1,2-Dibromäthan mit Jodid

9.3.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieser Versuche sollten Schüler in der Lage sein,

1. die drei Produkte der Reaktion experimentell zu identifizieren,
2. aus experimentellen Daten die Gleichungskoeffizienten für die Reaktion abzuleiten und
3. auf Grund experimenteller Daten zu beweisen, daß in der Reaktion aus den zugefügten Jodidionen und dem gebildetem Jod J_3^--Ionen entstehen.

9.3.2 Theorie zu den Versuchen und Stand der Literatur

Nach ersten kinetischen Untersuchungen der Reaktion zwischen 1,2-Dibromäthan und Jodid in Methanol[1] wurde angenommen, daß die Reaktion nach der Gleichung

$$CH_2BrCH_2Br + 2J^- \longrightarrow C_2H_4 + J_2 + 2Br^- \qquad (9.1)$$

abläuft und 3. Ordnung ist. Dillon[2] konnte jedoch nachweisen, daß die Reaktion 2. Ordnung ist; er formulierte folgende Gleichung:

$$CH_2BrCH_2Br + 3J^- \longrightarrow C_2H_4 + J_3^- + 2Br^- \qquad (9.2)$$

Dies ist die Reaktionsgleichung, die wir nach den Ergebnissen von quantitativen Schülerversuchen entwickeln konnten. Die Reaktion wird zunächst mit einem Überschuß an Natriumjodid gegenüber einer genau bekannten Menge 1,2-Dibromäthan durchgeführt. Aus den Ergebnissen wird das Molverhältnis von 1,2-Dibromäthan zu den anderen drei Produkten abgeleitet. Dann wird der Versuch mit einer genau bekannten Menge Natriumjodid und einem Überschuß an 1,2-Dibromäthan wiederholt. Aus den Ergebnissen beider Versuche wird Gleichung 9.2 gefolgert. Danach sind von 3 Molen Jodid nur zwei zu Jod oxidiert worden, ein Mol Jodid hat sich mit Jod zu J_3^- zusammengelagert. Weder die Stöchiometrie dieser Reaktion, noch die Bildung von J_3^--Ionen sind in der Schulliteratur auf experimenteller Basis bisher beschrieben worden.

9.3.3 Die qualitative Untersuchung der Reaktion von 1,2-Dibromäthan und Jodid

9.3.3.1 Chemikalien

1,2-Dibromäthan
Natriumjodid
Aceton

Geräte

Reagenzglas mit Gasableitungsrohr
Wasserbad von 40 - 50 °C

9.3.3.2 Durchführung

Ein Reagenzglas mit 5 cm^3 Aceton, 0,5 g Natriumjodid und 1 cm^3 1,2-Dibromäthan wird mit einem Gasableitungsrohr versehen und in dem Wasserbad auf 40 - 50 °C - eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes von Aceton - erhitzt. Das Gas wird aufgefangen und mit Bromwasser untersucht (Entfärbung). Die Lösung wird dekantiert und eine Probe mit Stärke versetzt (Blaufärbung). Der Niederschlag wird mit Aceton mehrmals gewaschen, im Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt (gelber Niederschlag).

9.3.4 Die quantitative Untersuchung der Reaktion von 1,2-Dibromäthan und Jodid

9.3.4.1 Chemikalien

1,2-Dibromäthan
Natriumjodid
Aceton
0,1 M Natriumthiosulfatlösung
0,1 M Silbernitratlösung
Eosin
Stärke

Geräte

100 cm^3 Kolbenprober
Reagenzglas mit seitlichem Ansatz
250 cm^3 Becherglas als Wasserbad
Saugflasche mit Filternutsche
2 Büretten
2 Titrationskolben
2 cm^3 Medizinerspritze mit Nadel

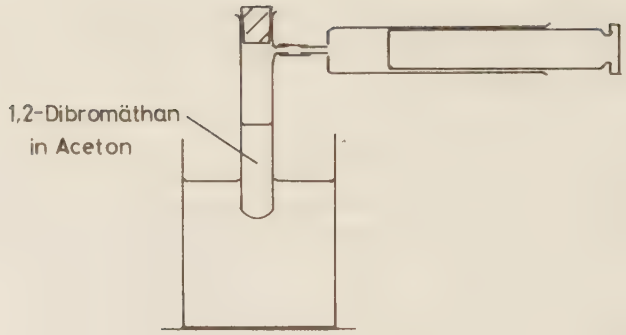


Abb. 9.1

.4.2 Durchführung des Versuchs

Etwa 1 g Natriumjodid (ein Überschuß) wird in das Reagenzglas gegeben und 10 cm^3 Aceton zugegeben. Mit der Spritze gibt man eine bekannte Menge 1,2-Dibromäthan (0,25 g) zu der Acetonlösung. Das Reagenzglas wird mit einem Stopfen verschlossen und etwa 1 cm tief in ein Wasserbad von 50 °C gestellt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung, die anzeigt, daß Jod freigesetzt wird. Aus der Lösung fällt nach einiger Zeit ein hellgelber Niederschlag aus, gleichzeitig wird ein Gas freigesetzt.

Wenn nach etwa 15 Minuten kein Gas mehr entsteht, wird das Reagenzglas etwas tiefer in das Wasserbad getaucht und dort weitere 10 Minuten belassen. Zu diesem Zeitpunkt soll die Wasserbadtemperatur unter dem Siedepunkt des Acetons (56 °C) liegen. Ist die Reaktion abgeschlossen, wird das Reagenzglas auf Zimmertemperatur abgekühlt und das Gasvolumen abgelesen. Die Lösung wird in einen Kolben filtriert, das Filtrat mit Aceton gewaschen, wobei das Jod in den Titrationskolben gelangt. Man titiert das Jod mit 0,1 M Thiosulfatlösung bis die Lösung farblos wird (Stärke ist in Aceton nicht wirksam). Der weiße Niederschlag wird mit Wasser gelöst, in einem zweiten Titrationkolben gespült und mit 0,1 M Silbernitratlösung und Eosin als Indikator titriert.
Der Versuch wird mit einem Überschuß von 1,2-Dibromäthan wiederholt. 0,90 g Natriumjodid (6,0 mmol) werden in das Reagenzglas eingewogen und mit 10 cm^3 Aceton versetzt. Man gibt etwa 1,5 g 1,2-Dibromäthan hinzu und verschließt das Reagenzglas. Es wird dann weiter wie oben verfahren.

.3.4.3 Versuchsergebnisse

Versuche 1, 2 und 3 werden mit einem Überschuß von Natriumjodid durchgeführt, Versuche 4 und 5 mit einem Überschuß an 1,2-Dibromäthan.

Versuch	1	2	3	4	5
Masse 1,2-Dibromäthan (g)	0,341	0,434	0,429	-	-
Masse Natriumjodid (g)	-	-	-	0,90	0,90
Gasvolumen (cm^3)	50	59	59	54	57
Verbrauch 0,1 M $S_2O_3^{2-}$ (cm^3)	36,5	43,4	43,1	38,7	38,1
Verbrauch 0,1 M Ag^+ (cm^3)	36,1	42,5	41,8	37,7	38,0
1,2-Dibromäthan (mmol)	1,81	2,31	2,28	-	-
NaJ (mmol)	-	-	-	6,00	6,00
C_2H_4 (mmol)	2,08	2,46	2,46	2,25	2,38
J_2 (mmol)	1,83	2,17	2,16	1,94	1,94
Br^- (mmol)	3,61	4,25	4,18	3,77	3,80
Molverhältnis					
1,2-Dibromäthan	1	1	1	-	-
NaJ	-	-	-	3,09	3,09
C_2H_4	1,15	1,07	1,07	1,16	1,21
J_2	1,01	0,94	0,95	1	1
Br^-	1,99	1,84	1,83	1,94	1,96

Tabelle 9.1

.3.5 Einsatz im Unterricht

Dieser Versuch kann an die C=C-Doppelbindungsbestimmung in Alkenen (4.5.5) anknüpfen. Bei diesem Verfahren wurde in wässriger Lösung Brom zum Alken gegeben, der Brom-Überschuß mit Jodid in die äquivalente Menge Jod verwandelt und das Jod mit Thiosulfat und Stärke als Indikator bis zur Farblosigkeit titriert. Diese Lösung enthält am Ende der Reaktion das Dibromid und Jodidionen. Dabei ist stets zu beobachten, daß die blaue Farbe der Jod-Stärke beim Stehen des Ansatzes langsam wiederkehrt. Dafür ist die in diesem Kapitel beschriebene Reaktion verantwortlich.

Die Reaktion kann im Unterricht nach dem forschend-entwickelden Verfahren mit "offener Fragestellung" behandelt werden, um wissenschaftliches Vorgehen zu demonstrieren:

1. Der Lehrer führt die Reaktion vor, die Schüler beobachten das entstehende Gas, einen gelben Niederschlag und eine dunkelbraune Lösung.
2. Die Schüler sollen ihre Beobachtungen niederschreiben und Vorschläge machen, wie die entstandenen Reaktionsprodukte untersucht werden können. Sie werden beobachten, daß die Reaktion nicht plötzlich einsetzt, die Jodfärbung und der Natriumbromidniederschlag entstehen erst nach und nach. Diese Beobachtung ist wertvoll, weil hieran ein Gespräch über Verfahren zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit angeknüpft werden kann.
3. Die Hypothesen der Schüler werden überprüft: Äthen, Natriumbromid und Jod identifiziert. Diese Untersuchungen können Schüler selbständig durchführen. Die Bildung von Äthen weist darauf hin, daß eine Eliminierung stattgefunden haben muß.

Die Berechnung des Molverhältnisses (Tabelle 9.1) von 1,2-Dibromäthan zu den drei Reaktionsprodukten legt eine Gleichung der Form

$$CH_2BrCH_2Br + (2J^-) \longrightarrow C_2H_4 + J_2 + 2Br^- \qquad (9.3)$$

nahe. Dabei wird zunächst angenommen, daß auf der linken Seite der Gleichung zwei Mole Jodid addiert werden müssen.
Der zweite Teil des quantitativen Versuchs zeigt jedoch, daß von den drei Molen Jodid nur zwei zu Jod oxidiert wurden. Daraus ist zu schließen, daß von den drei Molen Jodid eines in der Reaktion mit 1,2-Dibromäthan nicht verbraucht wird. Die Schüler sollen versuchen, dieses Ergebnis zu deuten. Das eine Mol Jodid ist offenbar gleichzeitig mit einem Mol Jod vorhanden: das Trijodidion entsteht.

$$J^- + J_2 \longrightarrow J_3^- \qquad (9.4)$$

Die stöchiometrische Gleichung für die Reaktion zwischen 1,2-Dibromäthan und Jodid ergibt sich schließlich durch Zusammenfassung der Gleichungen 9.3 und 9.4 .

$$CH_2BrCH_2Br + 3J^- \longrightarrow C_2H_4 + J_3^- + 2Br^- \qquad (9.5)$$

9.4 Untersuchung der Kinetik der Eliminierung von 1,2-Dibromäthan und Jodid

9.4.1 Feinlernziele

Nach Durchführung dieser Versuche sollen Schüler in der Lage sein,

1. die Ordnung dieser Reaktion über den Einfluß der Konzentration von 1,2-Dibromäthan und Jodid zu finden und
2. den Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der Reaktion experimentell zu ermitteln.

9.4.2 Theorie zu den Versuchen

Im Abschnitt 6.4 wurde ein allgemeines Verfahren zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten über die Konzentrationsänderung der Reaktionsteilnehmer oder Reaktionsprodukte vorgestellt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Dibromäthan mit Jodid nach

$$CH_2BrCH_2Br + 3J^- \longrightarrow C_2H_4 + J_3^- + 2Br^-$$

kann entsprechend über das freigesetze Jod bestimmt werden. Der Einfachheit halber beschreiben wir das freigesetze Jod als J_2 und nicht als J_3^-.
Da ein Mol Jod (J_2) von einem Mol Dibromäthan freigesetzt wird, kann die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Konzentrationsänderung des Jods gemessen wird, auch geichzeitig als Konzentrationsänderung des Dibromäthans angegeben werden:

$$\text{Geschwindigkeit} = + \frac{d[J_2]}{dt} = - \frac{d[CH_2BrCH_2Br]}{dt} \qquad (9.6)$$

Der Versuch soll die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Dibromäthans und von Jodid bestimmen und so die Reaktionsordnung aus der Konzentration der Ausgangsstoffe ermittel, Dazu wird eine Lösung, die eine bekannte Menge von Dibromäthan und von Jodid enthält, angesetzt. Da die Jodidkonzentration jedoch viel höher (6 -14mal) als die Dibromidkonzentration ist, kann man annehmen, daß die Jodidkonzentration während des Reaktionsablaufs ungefähr konstant bleibt.

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich ableiten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Dibromäthankonzentration ist. Das Experiment wird dann mit der gleichen Dibromäthankonzentration aber mit anderen Jodidkonzentrationen wiederholt. Aus den Ergebnissen der Experimente erhält man Aufschluß über den Einfluß der Jodidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

9.4.3 Stand der Literatur

Dillon[2] hat die Kinetik der Reaktion von Kaliumjodid mit einigen Dibromalkanen untersucht und festgestellt, daß sie von 2. Ordnung sind, abhängig sowohl von der Konzentration an Dibromalkan und Jodid. Die Reaktionen wurden in Methanol bei Temperaturen zwischen 30 bis 70 °C durchgeführt. Diese Versuche benötigen zu viel Zeit, auch ist das Verfahren, nach dem die Geschwindigkeitskonstanten berechnet wurden, für die Schüler zu kompliziert. Wir haben den Versuch daher als Schulversuch ausgearbeitet: in Aceton als Lösungsmittel wird die Reaktion bedeutend beschleunigt, auch wenn man zusätzlich bei verschiedenen Konzentrationen arbeitet, kann das Experiment in einer Stunde durchgeführt werden.

9.4.4 Ermittlung der Reaktionsordnung

9.4.4.1 Chemikalien

1,2-Dibromäthan
Natriumjodid
Aceton
1/80 M Natriumthiosulfatlösung
Stärke

Geräte

100 cm^3 Meßkolben
5 cm^3 Pipette und Peleus-Ball
Bürette
Titrationskolben
Thermometer
Wasserbad auf 40 °C
Stoppuhr

9.4.4.2 Durchführung des Versuchs

2,25 g Natriumjodid (0,015 mol) werden ausgewogen und in einem Meßkolben in ca. 80 cm^3 Aceton gelöst. Der Kolben wird in ein Wasserbad gestellt, um die erforderliche Temperatur einzustellen (40 °C). 0,469 g 1,2-Dibromäthan werden in einem Wägeglas ausgewogen. Das Dibromäthan wird zur Natriumjodidlösung gegeben, die Lösung wird geschüttelt und gleichzeitig wird mit der Zeitmessung begonnen. So schnell wie möglich wird das Wägeglas mit ein wenig Aceton ausgewaschen. Dieses Aceton wird ebenfalls in den Kolben gegeben und anschließend mit Aceton bis zur 100 cm^3 Marke aufgefüllt. Man schüttelt den Kolben, um eine homogene Lösung zu erhalten, und stellt ihn wieder ins Wasserbad. Alle 5 Minuten wird eine 5 cm^3 Probe genommen und in einen Titrationskolben, der ca. 50 cm^3 Wasser enthält, gegeben. Das freigesetzte Jod wird sofort mit Thiosulfatlösung titriert. Als Indikator dient Stärke. Nach 40 Minuten werden die Proben alle 10 Minuten entnommen. Eine abschließende Titration führt man wenigstens drei Stunden oder wenn möglich am nächsten Tag durch. Es ist ein Titrationswert von 20 cm^3 zu erwarten.
Das Experiment wird mit verschiedenen Jodidkonzentrationen wiederholt: mit 3,75 g (0,025 mol) und 5,25 g (0,035 mol). Bei Verwendung der angegebenen molaren Mengen von 1,2-Dibrom-Äthan und Jodid in 100 cm^3 Lösung, beträgt die Molarität der Lösung das Zehnfache der eingesetzten Stoffe. Die Titrationsergebnisse sind in Tabelle 9.2 eingetragen.

9.4.4.3 Versuchsergebnisse

Temperatur = 40,0 °C

Zeit (min)	0,15 M NaJ	0,20 M NaJ	0,25 M NaJ	0,35 M NaJ
	Titrationswerte mit 1/80 M Thiosulfatlösung (cm^3)			
5	1,0	1,3	1,8	2,5
10	2,8	3,4	4,5	5,5
15	4,6	5,1	6,6	8,0
20	6,2	6,9	8,3	10,0
25	7,2	8,1	10,0	11,6
30	8,2	9,5	11,2	12,9
35	9,2	10,3	12,3	14,1
40	10,0	11,3	13,3	15,0
50	11,5	12,8	15,0	16,4
60	12,7	14,1	16,2	17,6
70	13,8	15,1	17,2	18,2
∞	20,0	19,3	20,6	20,1
Zeit (min)	$\log(V_1 - V_t)$	$\log(V_1 - V_t)$	$\log(V_1 - V_t)$	$\log(V_1 - V_t)$
5	1,278	1,255	1,274	1,245
10	1,235	1,201	1,207	1,164
15	1,187	1,152	1,146	1,083
20	1,140	1,093	1,090	1,000
25	1,107	1,049	1,000	0,929
30	1,072	0,991	0,973	0,857
35	1,033	0,954	0,919	0,778
40	1,000	0,903	0,863	0,707
50	0,929	0,813	0,748	0,568
60	0,863	0,716	0,643	0,398
70	0,792	0,623	0,531	0,278

Tabelle 9.2

9.4.4.4 Behandlung der Ergebnisse

1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des 1,2-Dibromäthans

Das freigesetzte Jod wird mit Thiosulfat titriert:

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2J^- + S_4O_6^{2-}$$

Da ein Mol Jod durch Umsetzung mit einem Mol Dibromäthan entsteht, kann die Konzentration des 1,2-Dibromäthans durch die Titrationswerte des Jods ausgedrückt werden. Wenn V_1 der Endwert der Titration ist, muß V_1 proportional der Anfangskonzentration des Dibrom-Äthans sein.

$$V_1 \sim [CH_2BrCH_2Br]_o \qquad (9.7)$$

Wenn man den Titrationswert zur Zeit t mit V_t bezeichnet, gibt $(V_1 - V_t)$ die Dibromäthankonzentration zur Zeit t wieder:

$$V_1 - V_t \sim [CH_2BrCH_2Br] \qquad (9.8)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist:

$$\frac{d[J_2]}{dt} = -\frac{d[CH_2BrCH_2Br]}{dt}$$

Die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dibrom-äthankonzentration wird im einfachsten Fall durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$-\frac{d[CH_2BrCH_2Br]}{dt} \sim [CH_2BrCH_2Br] \quad \text{(1. Ordnung)} \qquad (9.9)$$

$$-\frac{d[CH_2BrCH_2Br]}{dt} \sim [CH_2BrCH_2Br]^2 \quad \text{(2. Ordnung)} \qquad (9.10)$$

Es muß geprüft werden, ob die experimentellen Ergebnisse zu einer dieser Gleichungen passen. Auf folgendem Weg wird die Reaktion als von 1. Ordnung erkannt:

$$-\frac{d[CH_2BrCH_2Br]}{dt} = k' [CH_2BrCH_2Br] \qquad (9.11)$$

k' ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unter den definierten Bedingungen, d.h. bei Anwesenheit eines Überschusses von Jodid.

Integration von Gl. 9.11 ergibt den kinetischen Ausdruck für eine Reaktion 1. Ordnung:

$$\ln[CH_2BrCH_2Br] = -k't + \ln[CH_2BrCH_2Br]_o \qquad (9.12)$$

$$\log[CH_2BrCH_2Br] = -\frac{k't}{2{,}3} + \log[CH_2BrCH_2Br]_o \qquad (9.13)$$

Durch Einsatz von $[CH_2BrCH_2Br]$ und $[CH_2BrCH_2Br]_o$ aus den Experimenten erhält man:

$$\ln (V_l - V_t) = -k't + \ln V_l \qquad (9.14)$$

$$\log (V_l - V_t) = -\frac{k't}{2{,}3} + \log V_l \qquad (9.15)$$

Diese Gleichung kann durch Auftragen von $\log (V_l - V_t)$ gegen t für jede Jodidkonzentration geprüft werden (Abb. 9.2).

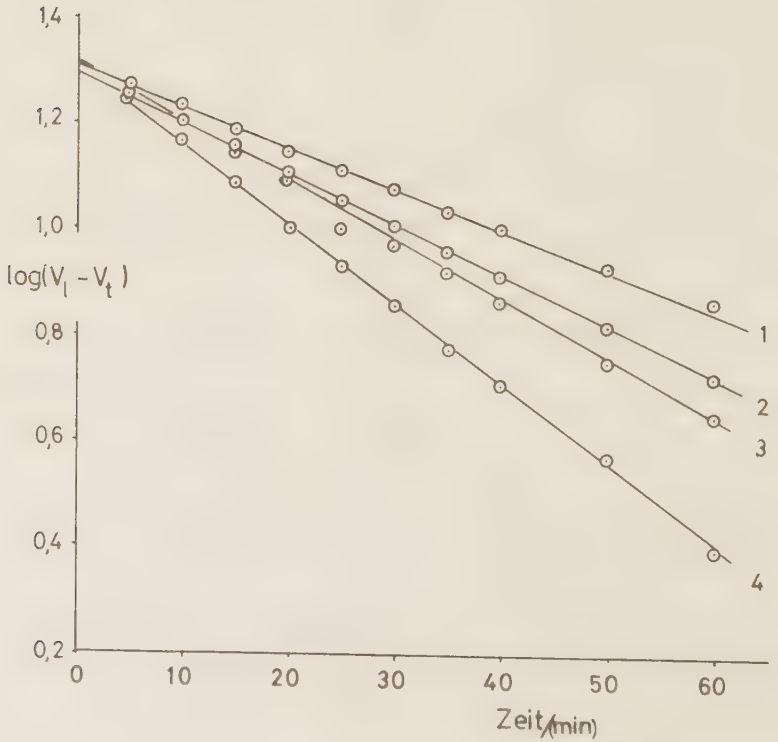


Abb. 9.2

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 9.2) ist ersichtlich, daß bei Anwesenheit eines Jodidüberschusses die Reaktionsgeschwindigkeit direkt von der Dibromäthankonzentration abhängt und Gleichung 9.11 gültig ist. Wenn nötig, kann auch der zweite Ausdruck überprüft werden.

2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Jodidkonzentration

Die Steigungen ($-\frac{k'}{2,3}$) der Kurven (Abb. 9.2) sind von der Jodidkonzentration abhängig. Aus den Steigungen können die k'-Werte bestimmt werden.

$$\text{Steigung} = -\frac{k'}{2,3}$$

$$k' = -2,3 \cdot \text{Steigung}$$

graphische Darstellung	[NaJ] (mol dm^{-3})	10^3 Steigung (min^{-1})	10^3 k' (min^{-1})
1	0,15	7,28	16,76
2	0,20	9,54	21,96
3	0,25	11,38	26,21
4	0,35	15,23	35,07

Tabelle 9.3

Die Beziehung zwischen k' und $[J^-]$ ist in Abb. 9.3 graphisch dargestellt.

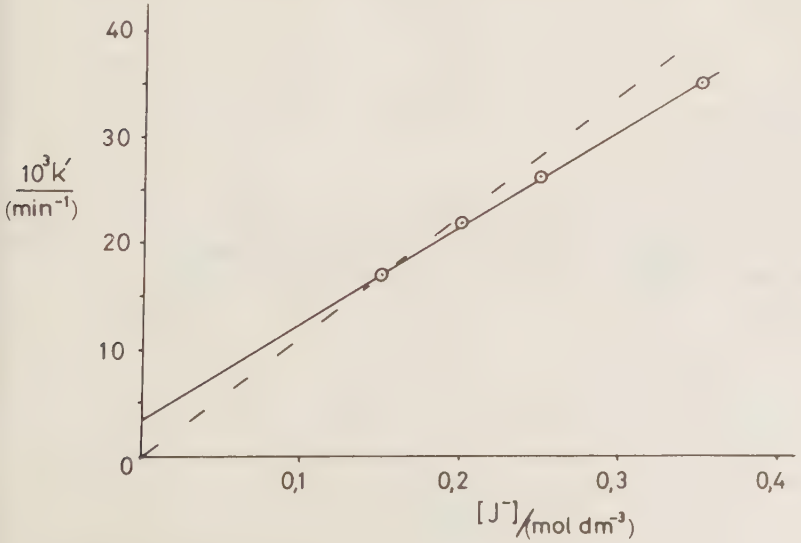


Abb. 9.3

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 9.3) folgt:

$$k' \sim [J^-]$$

$$k' = k[J^-]$$

Einsetzen dieses Ausdruckes in Gl. 9.11 ergibt

$$-\frac{d[CH_2BrCH_2Br]}{dt} = k\,[J^-]\,[CH_2BrCH_2Br]$$

Die Proportionalitätskonstante (k) - die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante - kann durch die Messung der Steigung der Geraden ermittelt werden:

$$k = \frac{k'}{[J^-]} = \frac{(35{,}0 - 3{,}5)\,10^{-3}\ \text{min}^{-1}}{0{,}35\ \text{mol dm}^{-3}}$$

$$k = 9{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

Die ideale Gerade sollte durch den Nullpnukt gehen. Die geringfügige Abweichung mag auf das nichtideale Verhalten der Jodidlösung mit Zunahme der Konzentration zurückgeführt werden.

graphische Darstellung	[NaJ] (mol dm^{-3})	10^3 k' (min^{-1})	k (dm^3 mol^{-1} min^{-1})
1	0,15	16,67	0,111
2	0,20	21,96	0,110
3	0,25	26,21	0,105
4	0,35	35,07	0,100

Tabelle 9.4

Aus Tabelle 9.4 kann man entnehmen, daß bei höherer Konzentration etwas geringere Werte für k erhalten werden. Der bei der geringsten Jodidkonzentration gemessene Wert für k kommt dem Idealwert sicherlich am nächsten.

9.4.5 Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Über den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann man leicht die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmen.

9.4.5.1 Durchführung

Das Experiment wird wie bei 9.4.4.2 beschrieben bei 30 und 50 °C wiederholt.

9.4.5.2 Versuchsergebnisse

[NaJ] = 0,15 M

Temperatur = 30 °C			Temperatur = 50 °C		
Zeit (min)	Verbrauch 1/80 M $S_2O_3^{2-}$ (cm^3)	$\log(V_1 - V_t)$	Zeit (min)	Verbrauch 1/80 M $S_2O_3^{2-}$ (cm^3)	$\log(V_1 - V_t)$
5	0,2	1,299	5	3,3	1,204
10	0,8	1,286	10,5	7,0	1,090
15	1,5	1,269	15	9,5	0,990
20	2,1	1,255	20	11,4	0,897
25	2,9	1,235	25	12,8	0,813
30	3,3	1,225	30	14,0	0,724
35	4,0	1,207	35	15,0	0,633
40	4,6	1,180	40	15,8	0,544
50	5,6	1,161	50	16,9	0,380
60	6,4	1,137	60	17,7	0,204
70	7,3	1,107	70	18,1	0,079
∞	20,1	-	∞	19,3	-

Tabelle 9.5

9.4.5.3 Behandlung der Ergebnisse

Abb. 9.4 zeigt die Beziehung

$$\log (V_l - V_t) = -\frac{k'}{2,3} \cdot t + \log V_l$$

bei verschiedenen Temperaturen.

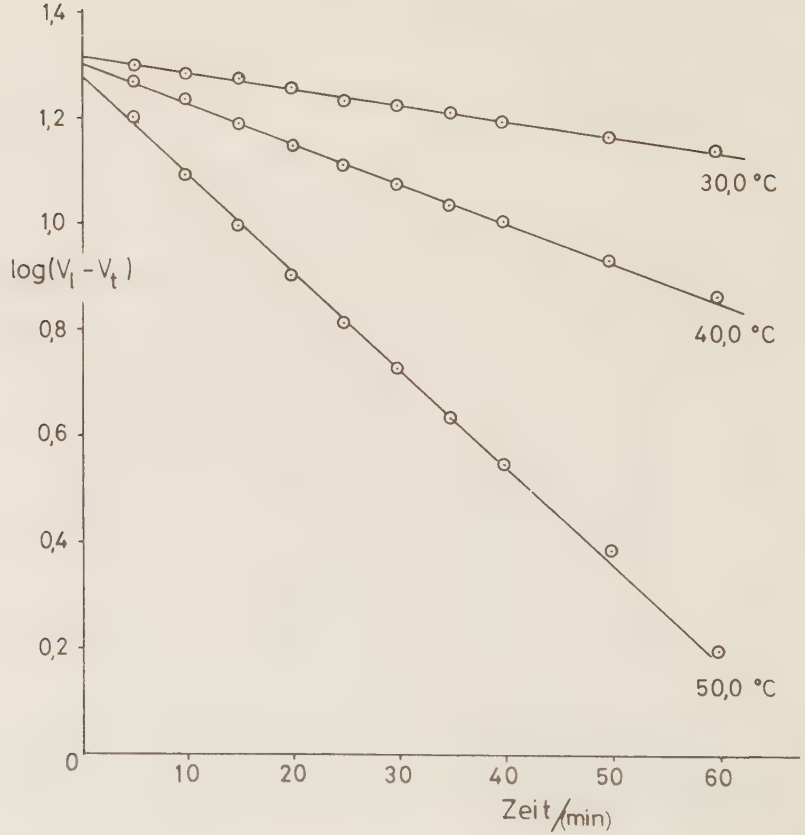


Abb. 9.4

Aus der Geraden werden die k-Werte bei jeder Temperatur berechnet; sie sind in Tabelle 9.6 angegeben.

T (°C)	T (K)	$10^3 k'/2,3$ (min^{-1})	$10^3 k'$ (min^{-1})	$10^3 k$ ($dm^3 mol^{-1} min^{-1}$)	ln k	$\frac{10^3}{T}$ (K^{-1})
30,0	303	2,857	6,58	43,86	-3,13	3,300
40,0	313	7,280	16,76	111,73	-2,19	3,197
50,0	323	18,592	42,82	285,46	-1,25	3,096

Tabelle 9,6

Nach der Arrhenius-Gleichung

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

sind ln k und $\frac{1}{T}$ einander proportional. Sie sind in Abb. 9.5 graphisch dargestellt.

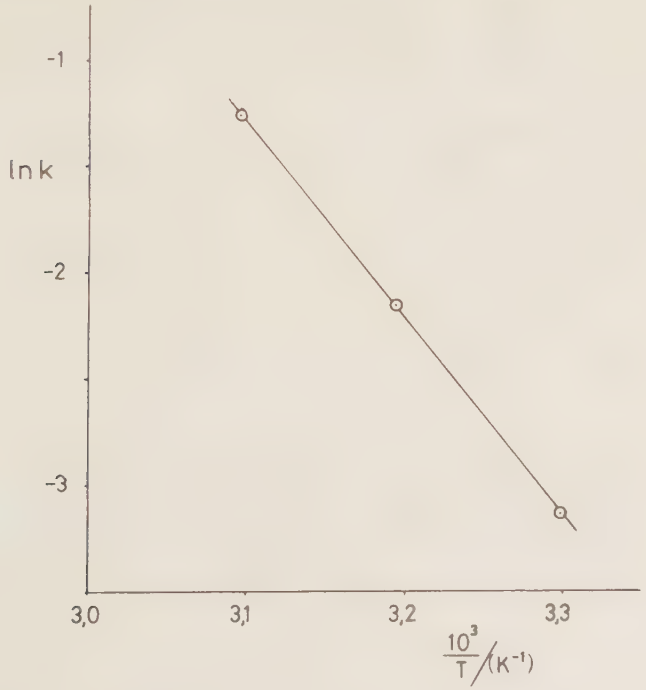


Abb. 9.5

Die Steigung der Gerade ist $-\frac{E}{R}$ und hat den Wert $-9,215 \cdot 10^3$

$$E = 9,215 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E = 76,58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.4.6 Einsatz im Unterricht

Wir stellen uns nicht vor, daß jeder Schüler jeden Aspekt dieses Versuchs untersucht. Die Jodidlösung sollte vor Beginn der Stunde hergestellt werden, so daß die Schülergruppen mit ihren Untersuchungen sofort beginnen können, indem sie den Einfluß bestimmter Jodidkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Temperatureinfluß ermitteln. 500 cm^3 Jodidlösung reicht für etwa fünf Schülergruppen aus. Jede Gruppe gelangt zu einer eigenen Wertetabelle; die Ergebnisse werden allen Schülern zugänglich gemacht.

Ist man im Unterricht zu dem Ergebnis

$$\text{Geschwindigkeit} = k\,[J^-][1,2\text{-Dibromäthan}]$$

gelangt, sollte der Lehrer die Schüler auffordern, zu den folgenden drei Reaktionsmechanismen Stellung zu nehmen, die früher einmal für die Eliminierung von Dibrombutan mit Jodid[3] vorgeschlagen worden sind.

1. $C_4H_8Br_2 + J^- \longrightarrow C_4H_8BrJ + Br^-$

   $C_4H_8BrJ + J^- \longrightarrow C_4H_8J_2 + Br^-$

   $C_4H_8J_2 \longrightarrow C_4H_8 + J_2$

2. $C_4H_8Br_2 + J^- \longrightarrow C_4H_8BrJ + Br^-$

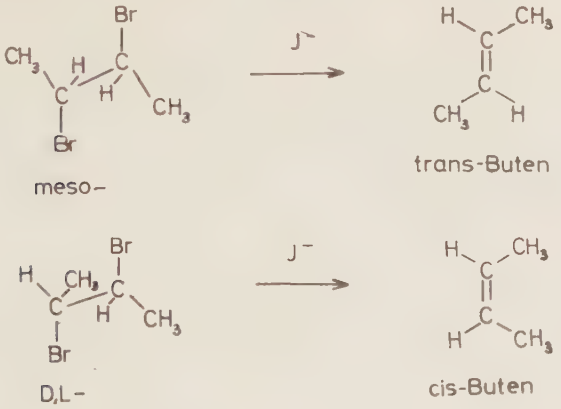
   $C_4H_8BrJ + J^- \longrightarrow C_4H_8 + J_2 + Br^-$

3. $C_4H_8Br_2 + 2J^- \longrightarrow C_4H_8J_2 + 2Br^-$

   $C_4H_8J_2 \longrightarrow C_4H_8 + J_2$

Bromjodverbindungen und Dijodverbindungen[4] reagieren mit Jodid sehr schnell und liefern das entsprechende Alken. Folglich müßten die ersten Schritte obiger Reaktionsfolgen relativ langsam ablaufen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Allerdings können nach den Reaktionsgleichungen nur die Reaktionen 1 und 2 von 2. Ordnung sein und zu der gefundenen Reaktionskinetik passen.

In Kapitel 7 ist schon darauf hingewiesen worden, daß die Kinetik nur ein Teilbild des Reaktionsablaufs liefert. Zusätzliche stereochemische Untersuchungen zeigen hier, daß meso-2,3-Dibrombutan zu trans-Buten eliminiert wird, während das isomere D,L-Dibrombutan cis-Buten liefert[5].



meso-

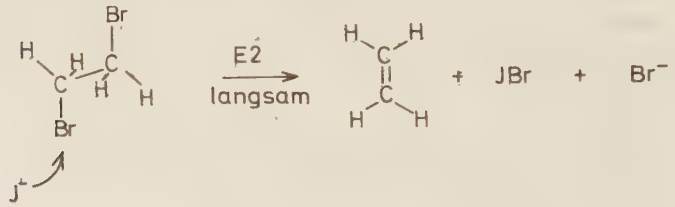
trans-Buten

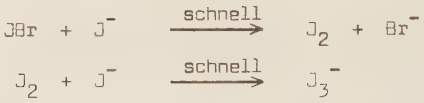
D,L-

cis-Buten

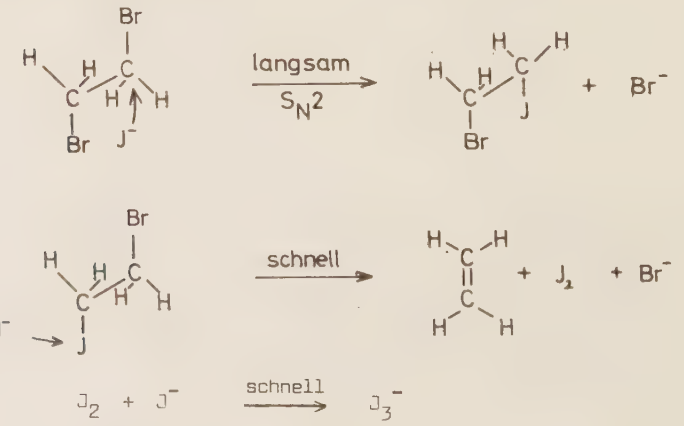
Diese Produkte können nur erhalten werden, wenn man annimmt, daß die beiden Bromatome bei der Eliminierung in trans-Stellung zueinander angeordnet sind. Entsprechend wird trans-1,2-Dibromcyclohexan mit Jodid zu Cyclohexan eliminiert, cis-1,2-Dibromcyclohexan reagiert dagegen nicht mit Jodid[6].

Mit den kinetischen und stereochemischen Untersuchungen ist der folgende Mechanismus in Übereinstimmung[7]:





Danach entzieht ein Jodidion dem Dibromid langsam ein Br^+-Ion, so wie eine Base (OH^-) in einer normalen E2-Reaktion ein Proton an sich reißt. Das JBr reagiert danach schnell mit dem Jodid, wobei sich Jod und Bromid bildet.
Ein zweiter Mechanismus ist für die Eliminierung denkbar (vgl. obigen 2. Mechanismus):



Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt[8] wird das Brom an ein primäres Kohlenstoffatom nach einer S_N2-Reaktion gegen Jodid ausgetauscht. Die dabei gebildete Bromjodverbindung geht dann eine E2-Reaktion ein.

Literatur

Bamford, C.H. und Tipper, C.F.H., Comprehensive Reaction Kinetics, Vol. 9, Elsevier, London, 1973

Böse, R. und Schmidt, M., Quantitative Versuche mit dem Kolbenprober, Diesterweg Salle, Frankfurt am Main, 1972

Buktasch, F. und Glöckner, L.A., Experimentelle Schulchemie, Band 5, Aulis Verlag, Köln, 1973

Certificate of Sixth Year Studies, Scottish Certificate of Education Examining Board, Edinburgh, 1970

Chemical Bond Approach, Mcgraw-Hill Book Co., New York, 1964

Chemical Educational Materials Study, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1963

Chemistry Syllabus and Notes, Scottish Certificate of Education Examining Board, R. Gibson and Sons, Glasgow, 1969

Chemistry Today - A Guide for Teachers, OECD Publications, Paris, 1963

Christen, H.R., Grundlagen der Organischen Chemie, Sauerlander Ag, Frankfurt am Main, 1970

Fieser, L.F. und Fieser, M., Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1965

Gould, E.S., Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1964

Hahn, J., Quantitative Versuche zur Organischen Chemie, Aulis Verlag, Köln, 1970

Helmkamp, J.K. und Johnson, H.W. , Selected Experiments in Organic Chemistry, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1964

Malewski, B., Die Chemische Formel, Praxis Schriftenreihe, Band 11, Aulis Verlag, Köln, 1964

Nuffield Advanced Science - Chemistry,
Teachers' Guide I
Teachers' Guide II
Students Book I
Students Book II
Penguin Books, Harmondsworth, 1973

Nuffield Advanced Science - Physical Science,
Teachers' Guide I
Teachers' Guide II
Students' Wookbook I
Students' Workbook II
Penguin Books, Harmondsworth, 1973

Nuffield Chemistry - The Sample Scheme,
Stage I and II,
Stage III - A Course of Options
Logman-Penguin Books, London, 1966

Rogers, M., Gas Syringe Experiments, Heinemann E.B. Ltd., London, 1970

Schmidt, H.-J., Finke, D. und Wortman, K., Die quantitative Elementaranalyse im forschenden Experimentalunterricht, Praxis Schriftenreihe, Band 27, Aulis Verlag, Köln, 1973

Speakman, J.C., The Hydrogen Bond, Monographs for Teachers, Number 27, The Chemical Society, London, 1975

Sykes, P., Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1967

Literaturverzeichnis

0. Einleitung

1) C.E. Ronneberg, Chemical and Engineering News, 1970, 48(23), 50

2) R. Blank, Der Chemieunterricht, Jg 4(1973) H. 2

3) A. Merkert, Der Chemieunterricht, Jg 4(1973) H. 2

4) o.V., Stand und Entwicklung des Chemieunterrichts, MNU, 13, 133(1960)

5) Chemistry Today - A Guide for Teachers, a.a.O.

6) o.V., OEDC Working Session, Education in Chemistry, 1964, 1, 99

7) G. Keller, Der Chemieunterricht, Jg 4(1973) H. 2

8) Chemistry Syllabus and Notes, Scottish Certificate of Education Examining Board, a.a.O.

9) D.G. Chisman, Education in Chemistry, 1967, 4, 26

10) Hrsg. IPN-Kiel, IPN Curriculum Chemie, Klett, Stuttgart, 1972

11) H.-J. Schmidt, MNU, 27, 454(1974)

12) J.S.F. Pode, J. Chem. Ed., 43, 98(1966)

13) L.E. Strong, J. Chem. Ed., 39, 126(1962)

14) Nuffield Advanced Science - Chemistry, Teachers' Guide I, a.a.O., S. 10

15) Nuffield Advanced Science - Physical Science, a.a.O.

16) Nuffield Chemistry - The Sample Scheme, Stage III, a.a.O., Option 6

17) J.D. Bradley und G.C. Gerrans, Education in Chemistry, 1972, 9, 68

18) Nuffield Advanced Science - Physical Science, a.a.O., Topic 9

19) J.A. Campbell, J. Chem. Ed., 40, 578(1963)

20) Nuffield Chemistry - The Sample Scheme, a.a.O., Topic 18

21) Nuffield Advanced Science - Chemistry, a.a.O., Topic 9.6

22) Certificate of Sixth Year Studies, Scottish Certificate of Education Examining Board, a.a.O.

1. Analyse gasförmiger Alkane und Alkene

1) B. Malewski, Praxis(Chemie), 11, 67(1962)

2) B. Malewski, Praxis(Chemie), 10, 85(1961)

3) B. Malewski, Praxis(Chemie), 11, 43(1962)

4) Nuffield Advanced Science - Chemistry, a.a.O., Topic 3.3

5) W. Albach, Praxis (Chemie), 13, 98(1964)

6) E. Finkenrath, Praxis(Chemie), 19, 125(1970)

7) W. Lindner, Praxis(Chemie), 14, 44(1965)

8) R. Frimmel, Praxis(Chemie), 19, 172(1970)

9) B. Malewski, Die Chemische Formel, a.a.O., S. 31

10) M. Languer und H. Mrowies, Chemie i.d. Schule, 3/1966, 146

11) B. Malewski, Die Chemische Formel, a.a.O., S. 36

12) L. Rice und J. Chang, J. Chem. Ed., 45, 676(1968)

13) M. Rogers, Gas Syringe Experiments, a.a.O., S. 40

14) Messer Griesheim GmbH., Katalog

15) R. Böse und M. Schmidt, Quantitative Versuche mit dem Kolbenprober, a.a.O., S. 52

16) L. Franke und H. Freud, Praxis (Chemie), 17, 12(1968)

17) H.-J. Jakowatz, MNU, 18, 220(1965)

18) D. Schütze, Praxis(Chemie), 19, 209(1970)

19) M. Rogers, Gas Syringe Experiments, a.a.O., S. 42

20) R. Böse und M. Schmidt, Quantitative Versuche mit dem Kolbenprober, a.a.O., S. 48

2. Die Sonderstellung der Kohlenstoffchemie

1) Nuffield Advanced Science - Chemistry, a.a.O., Topic 7.3

2) Nuffield Chemistry - The Sample Scheme, a.a.O., Topic 23.1

3) J.D. Bradley und G.C. Gerrans, Education in Chemistry, 1972, 9, 68

3. Die Halogenierung der Alkane

1) Certificate of Sixth Year Studies, a.a.O., Section 6.3

2) Chemistry Syllabus and Notes, a.a.O., Section L 3

3) F. Flohr, MNU, 23, 95(1970)

4) W. Glaser, MNU, 28, 110(1975)

5) L.F. Fieser und M. Fieser, Organische Chemie, a.a.O., S. 139

4. Bromierung von Alkene

1) H.-J. Schmidt und K. Wortman, Praxis(Chemie), 20, 221(1971)

2) H.-J. Jakowatz, MNU, 18, 220(1965)

3) F. Buktasch und Glöckner, Experimentelle Schulchemie, a.a.O., S. 33

4) H.R. Synder und L.A. Brooks, Organic Syntheses, Coll. Vol. II, S. 171

5) H. Windbichler, Praxis(Chemie), 19, 64(1970)

6) E. Müller, Chemie i.d. Schule, 10/1958, 475

7) H.-J. Schmidt, D. Finke und K. Wortman, Die quantitative Elementaranalyse im forschenden Experimentalunterricht, a.a.O., S. 47

8) W. Fischer, Praxis(Chemie), 21, 203(1972)

9) M. Langner und H. Mrowiec, Chemie i.d. Schule, 3/1966, 147

10) J. Hahn, Quantitative Versuche zur Organischen Chemie, a.a.O., S. 25

5. Bromierung an C=C-Doppelbindung - Nachweis der Zweistufenreaktion

1) A.W. Francis, J. Am. Chem. Soc., 47, 2340(1925)

2) M. Braun, MNU, 15, 414(1963)

3) R.C. Whitfield und S.C. Rust, The School Science Review, 1969, 173, 50, 868

4) B. Malewski, Praxis(Chemie), 10, 92(1961)

5) E. Müller, Chemie i.d. Schule, 1/2968, 29

6) A. Kemper, Praxis(Chemie), 5, 25(1956)

7) M. Rogers, Gas Syringe Experiments, a.a.O., S. 70

8) H.-J. Schmidt und K. Wortman, Praxis(Chemie), 20, 161(1971)

9) H.-J. Schmidt, Chem. Exp. Didak., 1(5), 133(1975)

10) R. Behrend, Z. physikal. Chem., 11, 466(1893)

11) C. Liebich, Dissertation, Dresden 1920

12) W. Clark, J. Chem. Soc., 749(1926)

13) Nuffield Advanced Science - Chemistry, a.a.O. Topic 15

6. Die Reaktionskinetik der Bromierung von Allylchlorid

1) D. Dimroth, E. Schultz und F. Heinze, Ber., 54, 3035(1921)

2) K. Meinel, Ann., 510,129(1934); 516, 237(1935)

3) P.D. Bartlett und D.S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., 58, 3035(1936)

4) C.H. Bamford und C.F.H. Tipper, Comprehensive Reaktion Kinetics, a.a.O. S. 27

5) E.S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, a.a.O., S. 627

6) Nuffield Advanced Science - Chemistry, a.a.O., Topic 14

7) J.-E. Dubois und E. Goetz, Tetrahedron Letters, 1965,5, 303

8) J.-E. Dubois und E. Goetz, J. Chemie physique, 1966, 780

7. Malein- und Fumarsäure als Stereoisomere

1) Nuffield Chemistry - The Sample Scheme, Stage III, a.a.O. Option 10

2) J.C. Speakman, The Hydrogen Bond, a.a.O., S. 25

3) K. Nakamoto et al., J. Chem. Phys., 42, 1662(1965)

4) S. Darlow und W. Cochran, Acta. Crysta., 14, 1250(1961)

5) D. Chapman et al., J. Chem. Soc., 550(1961)

6) S. Tanatar, Ber., XII, 2293(1879)

7) A. Kekule´und R. Anschütz, Ber., XIII, 2150(1880)

8) H. Rhinesmith, Organic Syntheses, Coll. Voll. II, S. 179

9) A. Mckensie, J. Chem. Soc., 1196(1912)

8. Substitution oder Eliminierung?

1) L.S. Foster und I.J. Grundfest, The School Science Review, 1938,77, 20, 11

2) E.D. Hughes, J. Chem. Soc., 255(1935)

3) C.G. Swain und S.D. Rose, J. Am. Chem. Soc., 68, 658(1944)

4) A.H. Fainberg und S. Weinstein, J. Am. Chem. Soc., 78, 2770(1956)

5) S. Weinstein und A.H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 5937(1957)

6) H.F. Herbrandson, J. Chem. Soc., 48, 706(1971)

7) K.A. Cooper et al., J. Chem. Soc., 1948(2049)

8) J.K. Helmkamp und H.W. Johnson, Selected Experiments in Organic Chemistry, a.a.O., S. 54

9) Nuffield Advanced Science - Physical Science, a.a.O., Topic 9

9. Die Untersuchung der Reaktion zwischen 1,2-Dibromäthan und Jodidionen

1) C.F. Van Duin, Rec. trav. chim., 43, 341(1924); 45, 345(1926)

2) R.T. Dillon, J. Am. Chem. Soc., 54, 952(1932)

3) R.T. Dillon et al., J. Am. Chem. Soc., 53, 1953(1930)

4) R. Slator, J. Chem. Soc., 85, 1697(1904)

5) S. Weinstein et al., J. Am. Chem. Soc., 61, 1645(1939)

6) H.R. Christen, Grundlagen der Organischen Chemie, a.a.O., S. 414

7) E.S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, a.a.O., S. 589

8) P. Sykes, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, a.a.O., S. 223

Lebenslauf

Geburtstag	9. November 1941
-ort:	Kingston upon Hull, England
Staatsangehörigkeit:	britisch
Eltern:	William H. Wainwright und Ehefrau Elizabeth M., geb. Osborne
Schulbildung:	1946 bis 1953 Church of England Primary and Middle School in Hessle. 1953 bis 1960 Marist College in Kingston upon Hull
Stidium der Chemie:	Oktober 1960 bis Juni 1963 an der University of Manchester Institute of Science and Technology. Studiumabschluß mit B.Sc(Tech)
Lehrer Tätigkeit:	Juni 1963 bis April 1973 als Head of Chemistry Department an dem Marist College, Kingston upon Hull
Wiss. Ass.:	seit Mai 1973 an der Pädagogischen Hochschule Ruhr, Dortmund, Abteilung Chemie und ihre Didaktik.